

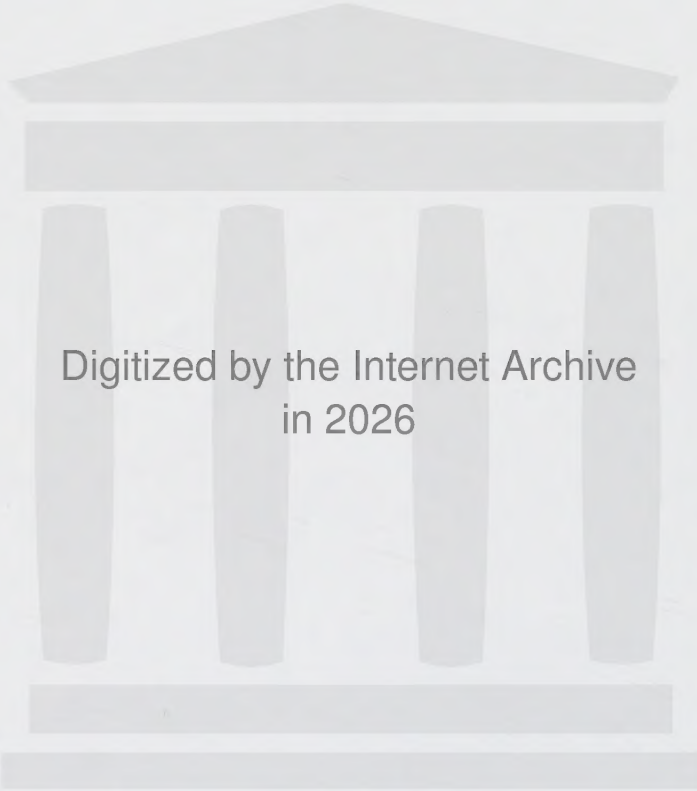
NMR Austausch— und Relaxationsstudien
an AB—Spinsystemen

Kyunglae Park

Disbui. München

1987





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554619_0058

NMR Austausch- und Relaxationsstudien an AB-Spinsystemen

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig – Maximilians – Universität München

vorgelegt

von

Kyunglae Park

aus

Daechun, Korea

1987

1. Berichterstatter : Prof. Dr. G. Binsch

2. Berichterstatter : Prof. Dr. R. Knorr

Tag der mündlichen Prüfung : 21. 12. 1987

Die Widersprüchlichkeit in den Dingen liegt darin,
wie sie ein Mensch begreift.

F. Dürrenmatt

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Gerhard Binsch

im Institut für organische Chemie der Universität München durchgeführt. Meinem Lehrer danke ich herzlich für seine engagierte Anleitung zu wissenschaftlichem Arbeiten und für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Unzählige Hilfe meiner Kolleginnen und Kollegen haben wesentlich dazu beigetragen, daß diese Arbeit zu einem Abschluß kommen konnte.

Dr. David S. Stephenson stand mir während der ganzen Zeit meiner Arbeit mit seinen wissenschaftlich motivierenden Diskussionen zur Seite. Die Hilfe von Eva Wille ermöglichte es mir, mich in die fremde Atmosphäre ohne große Anstrengung einzuarbeiten.

Sprachlich wurde dieser Aufsatz von Heinz Matuszczyk, Florian Müller – Plathe und Ulrike Müller nachkorrigiert, die mich neben zahllosen Ausdrucksempfehlungen auch bei jedem Komma mit großer Sorgfalt berieten. Auch Frau Rosmarie Wiedenhofer und die Forschungspraktikantin Katharina Krischer unterstützten mich durch ihre große Anteilnahme an mir.

All diesen Freunden möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

I N H A L T

I. Einleitung	1
II. Theorie	3
1. Einführung	3
1.1 Dichtematrix	3
1.2 Bewegungsgleichung	7
1.3 Liouville – Formalismus	8
2. Dynamische Prozesse	11
2.1 Austausch	11
2.2 Relaxation	13
2.3 Feldinhomogenität	19
3. Radiofrequenz – Puls	21
4. Master – Gleichung	23
5. Algorithmus der Spektrumsynthese	25
5.1 Eindimensionale Spektroskopie	26
5.2 Zweidimensionale Spektroskopie	27
5.3 Zweidimensionale Austauschspektroskopie	30
III. Rechenprogramme	33
1. Basisprogramm SANDYS	34
1.1 Indizierung von Vektoren und Matrizen	34
1.2 Masteroperator M	34
1.3 Diagonalisierung von M	35
1.4 Berechnung des Dichtevektors	36
1.5 Gestalt – und Spektral – Vektor	36
2. Programm SPICER	38
2.1 Präparationspulssequenz	38

2.2	Iterationsverfahren	39
2.3	Programmablauf	43
3.	Programm MP2DNMR	45
3.1	Präparationspulssequenz	45
3.2	Darstellung des 2D – Spektrums	46
3.3	Programmablauf	47
IV.	Durchführung und Analyse der Messungen	49
1.	Modellsysteme	49
1.1	Austauschende AB – Systeme	49
1.2	Stationäre Linienformanalyse	54
2.	Nichtstationäres Verfahren	61
2.1	Selektive Populationsinversion	61
2.2	Relaxationsmechanismen	65
2.3	Dynamische Parameter	76
3.	Aktivierungsparameter	89
4.	Multiquanten – Kohärenz für Relaxationsstudien	93
4.1	Eigenschaften der p – Quanten – Kohärenzen	93
4.2	Erzeugung der p – Quanten – Kohärenz	96
4.3	DQ – 2D – Experiment	100
V.	Experimente	105
1.	Synthese der Testverbindungen	105
2.	NMR – spektroskopische Messungen	107
2.1	Probe und Meßgeräte	107
2.2	DANTE – Pulssequenz	108
2.3	Spektrenaufnahme	111
VI.	Zusammenfassung	113

LITERATUR

115

ANHANG

I	Hierarchie der Unterprogramme	118
II	Reihenfolge der Dateneingabe	119
III	Dichtevektorberechnung für ein AX – System	124



I. EINLEITUNG

Dynamische Prozesse, wie chemischer Austausch und Spinrelaxation, sind neben den statischen Parametern die wichtigsten gestaltbestimmenden Faktoren von NMR – Spektren in flüssiger Phase und seit jeher ein interessanter Untersuchungsgegenstand der NMR – Spektroskopiker. Die sogenannte dynamische NMR (DNMR) – Spektroskopie behandelt hauptsächlich austauschende Spinsysteme mit Aktivierungsbarrieren von 5 – 25 kcal/mol im dynamisch stationären Zustand, während die Spinrelaxation in den meisten Fällen mit einer nichtstationären Methode untersucht wird. Einige Übersichtsartikel [1-7] geben Auskunft über diese Methoden.

Bei der Linienformanalyse [8] der DNMR – Spektroskopie läßt sich das NMR – Spektrum eines Spinsystems im dynamischen *Gleichgewichtszustand* mit einer zeitunabhängigen Gleichung beschreiben und somit die austauschbedingte Liniengestalt als eine Funktion statischer Parameter und der Austauschgeschwindigkeitskonstante definieren. Durch die iterative Anpassung [9] von synthetischen an gemessene Spektren ermöglicht die Linienformanalyse nicht nur eine quantitative Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten, sondern bewältigt heutzutage auch die komplexen mechanistischen Probleme [10] jener Vorgänge ohne großen experimentellen Aufwand.

Weniger gut geeignet ist eine Linienformanalyse für das Studium von Relaxationsphänomenen, da die zu erwartenden Effekte auf die Liniengestalt in vielen Fällen durch die von der Inhomogenität des Magnetfelds verursachte Linienverbreiterung überdeckt werden. Dieselbe Einschränkung gilt auch für Austauschstudien in einem Bereich, in dem die Austauschverbreiterung der

Linien unter die Feldinhomogenitätslinienbreite fällt. In solchen Fällen ist man auf nichtstationäre Methoden angewiesen, bei denen das Spinsystem durch einen Radiofrequenzpuls oder durch eine Serie von Radiofrequenzpulsen [11] in selektiver Weise gestört und das resultierende NMR - Spektrum dann als Funktion der Zeit verfolgt wird. Derartige Experimente waren in der Vergangenheit ausschließlich beschränkt [12, 13] auf Spinsysteme, die sich auf der Basis der phänomenologischen Bloch - Gleichungen klassisch behandeln lassen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine quantenmechanische Verallgemeinerung der Theorie auf der Basis der Liouville - Raum - Repräsentation [14, 15] vorzunehmen und die Methodik für gekoppelte AB - Spinsysteme auszuarbeiten und experimentell zu testen.

II. THEORIE

1. Einführung

1.1 Dichtematrix

Im Hilbert – Raum – Formalismus der Quantenmechanik beschreibt man ein mikroskopisches isoliertes System (reiner Zustand) mit einer Zustandsfunktion ψ , die in einem kompletten orthonormalen Basissatz, $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_N\}$, expandiert werden kann.

$$\psi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i \quad \text{II.1}$$

Hierbei sind c_i 's die Expansionskoeffizienten der Basisvektoren ϕ_i 's, die einen Hilbert – Raum (Zustandsraum) bilden, der im hier interessierenden Fall eines reinen Spinproblems eine endliche Dimension N aufweist. Die Orthonormalität und Vollständigkeit der Basis ist garantiert, wenn die ϕ_i 's Eigenfunktionen eines geeigneten hermiteschen Operators, etwa des Kern – Zeeman Operators, sind. Im folgenden wird angenommen, daß die ϕ_i 's so gewählt wurden. Eine beliebige Observable A dieses Systems wird dann als der Erwartungswert des entsprechenden Operators $\mathbf{A}$ mit Matrixelement A_{ji} berechnet.

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle = \sum_{ji} c_i c_j^* A_{ji} \quad \text{II.2}$$

Definiert man die Produkte $c_i c_j^*$ als die Elemente eines hermiteschen Matrix – Operators ϱ ,

$$\varrho_{ij} = c_i c_j^* \quad \text{II.3}$$

so wird der Erwartungswert

$$\langle A \rangle = \sum_{ji} \varrho_{ij} A_{ji} = \text{Tr} (\varrho \mathbf{A}) = \text{Tr} (\mathbf{A} \varrho). \quad \text{II.4}$$

Eine physikalische Messung wird aber stets an einem makroskopischen System durchgeführt, das aus einer Vielzahl von mikroskopischen Systemen mit individuellen Zustandsfunktionen besteht. Man spricht von einem 'gemischten' Zustand, der nicht mehr mit einer derartigen Ψ beschrieben werden kann. Wenn man jedoch anstelle der $c_i c_j^*$ in Gl. II.3 ensemble-gemittelte Produkte $\{c_i c_j^*\}_{\text{mw}}$ einführt,

$$\varrho_{ij} = \{c_i c_j^*\}_{\text{mw}} \quad \text{II.5}$$

kann dieser Zustand dennoch mit einem neu definierten ϱ beschrieben werden. Die Observable A erhält man dementsprechend als einen Ensemble-mittelwert

$$\langle \overline{A} \rangle = \sum_{ji} \varrho_{ij} A_{ji} = \text{Tr} (\varrho \mathbf{A}) = \text{Tr} (\mathbf{A} \varrho). \quad \text{II.6}$$

Dieser Operator ϱ wird im allgemeinen 'Dichtematrix' genannt [16~18], die den gemischten Zustand ohne weitreichende Kenntnisse über die einzelnen Zustandsfunktionen repräsentiert.

In einem statischen Magnetfeld H_0 kann ein Spinsystem im thermischen Gleichgewicht mit einer diagonalen Dichtematrix ϱ^0 in der Eigenbasis des Hamilton - Operators H^0 beschrieben werden.

$$\varrho^0 = \frac{\exp(-\hbar H^0/kT)}{\text{Tr}\{\exp(-\hbar H^0/kT)\}} \quad \text{II.7}$$

Der zeitunabhängige Hamilton – Operator $\mathbf{H}^0$ für ein n Spin(1/2) – System in diesem Magnetfeld mit der Feldstärke H_0 besteht aus der Zeeman – Aufspaltung und der Spin – Kopplung,

$$\mathbf{H}^0 = - \sum_{\mu}^n \omega_{\mu} I_{z\mu} + 2\pi \sum_{\mu > \nu}^n J_{\mu\nu} \mathbf{I}_{\mu} \cdot \mathbf{I}_{\nu} \quad \text{II.8}$$

wobei ω_{μ} und $J_{\mu\nu}$ jeweils die chemische Verschiebung in Radian (γH_0) und die Spin – Kopplungskonstante in Hertz ($\gamma H_0/2\pi$) sind. I_z ist die z – Komponente des Spin – Operators $\mathbf{I}$.

Die Hochfeld ($\omega \gg 2\pi J$) – und Hochtemperatur ($\hbar\gamma H_0 \ll kT$) – Approximation läßt es zu, die Gl. II.7 zu Gl.II.9 zu vereinfachen,

$$\varrho^0 \approx \frac{(\mathbf{E} - \hbar\mathbf{H}^0/kT)}{\text{Tr}(\mathbf{E} - \hbar\mathbf{H}^0/kT)} \approx \frac{\mathbf{E} + \hbar\omega_0/kT}{N} F_z \quad \text{II.9}$$

wobei die Dimension des Hilbert – Raums $N = 2^n$ und ω_0 der Mittelwert der ω_{μ} 's ist. Die Einheitsmatrix $\mathbf{E}$ kann aufgrund der Operationsinvarianz weggelassen werden und $\hbar\omega_0/kTN$ stellt lediglich einen Multiplikationsfaktor dar. Mit der z – Komponente des Spin – Operators F_z ist ϱ^0 :

$$\varrho^0 = C F_z \quad \text{mit} \quad F_z = \sum_{\mu}^n I_{z\mu} . \quad \text{II.10}$$

Die diagonale Dichtematrix ϱ^0 ist in der Form von Gl. II.10 ein Repräsentant eines ruhenden Spinsystems und wird stets als Ausgangspunkt für die nachfolgenden Puls – Experimente benutzt.

Wenn man im allgemeinen ein System mit der Dichtematrix ϱ_{ij} darstellt, so heißt es im quantenmechanischen Sprachgebrauch [19] : das System

befindet sich im *Superpositions - Zustand* von Basisvektor Φ_i und Φ_j . Falls die Dichtematrix diagonal ist, wie bei ϱ^0 in Gl. II.10, spricht man von einer *inkohärenten Superposition*, was bedeutet, daß keine Interferenz zwischen Φ_i und Φ_j ($i \neq j$) existiert. In diesem Fall machen die Diagonalelemente ϱ_{ii}^0 eine Aussage über die Besetzung der N Energieniveaus. Wenn aber Nichtdiagonalelemente auftreten, etwa bei $\varrho(t)$ nach etlichen Radiofrequenz - Pulsen an dem System, wird dieser Zustand als *kohärente Superposition* von Φ_i und Φ_j bezeichnet. So kann man demgemäß jedes einzelne Nichtdiagonalelement $\varrho_{ij}(t)$ als *p - Quanten - Kohärenz* bezeichnen, wobei p die absolute Differenz der magnetischen Quantenzahl Δm_{ij} ist.

$$\Delta m_{ij} = m_i - m_j = \langle \Phi_i | F_z | \Phi_i \rangle - \langle \Phi_j | F_z | \Phi_j \rangle \quad \text{II.11}$$

Die Φ_i 's sind hier die Eigenfunktionen des Operators F_z .

Die sogenannte transversale Magnetisierung ist in Wirklichkeit nichts anderes als die 1 - Quanten - Kohärenz, die einzig mit der Empfängerspule beobachtet werden kann, während für die p - Quanten - Kohärenz mit $p \neq 1$ weder eine derartige physikalische Abbildung noch eine *physikalisch meßbare* Größe existiert. Diese Aussage ist gleichbedeutend damit, daß eine Superauswahlregel zwischen Φ_i und Φ_j besteht und für die Observable A gilt

$$\langle \overline{A} \rangle = \text{Tr} (A \varrho) = 0, \quad \text{II.12}$$

wenn

$$\Delta m_{ij} \neq \pm 1. \quad \text{II.13}$$

1.2 Bewegungsgleichung

Die zeitliche Entwicklung eines quantenmechanischen Systems im Nichtgleichgewicht, $\varrho(t)$, ist gemäß der Gleichung von Liouville – von Neumann wiedergegeben durch

$$\frac{d\varrho(t)}{dt} = -i [\mathbf{H}, \varrho(t)] . \quad \text{II.14}$$

wobei der Hamiltonoperator des Gesamt – Systems, $\mathbf{H}$, in Einheit von $\hbar$ definiert ist.

Für einen allgemeinen Fall ist es physikalisch zweckmäßig, den zeitabhängigen Hamiltonoperator in einzelne Terme aufzuspalten;

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{H}^B + \mathbf{H}^W(t) . \quad \text{II.15}$$

Neben dem Hamiltonoperator des direkt beobachtbaren Spinsystems $\mathbf{H}^0$ kann auch der Bad – Hamiltonoperator $\mathbf{H}^B$ zeitunabhängig verstanden werden, unter der Annahme, daß der Einfluß der Umgebung auf die Dichtematrix $\varrho(t)$ während der Messung stationär bleibt. So liefert $\mathbf{H}^B$ auch keine direkt meßbare Größe im NMR – Spektrum des relevanten Systems. Der letzte Term $\mathbf{H}^W(t)$ bezeichnet die Wechselwirkung zwischen dem Spinsystem und dem Bad sowie die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Untersystemen, auf denen im wesentlichen der Relaxationseffekt beruht. Der Effekt der extrem kurzen Korrelationszeit ($\tau_c \ll$ Relaxationszeit) erlaubt uns, die Relaxationsphänomene gesondert zu behandeln und als einen dynamischen Term in die Bewegungsgleichung einzusetzen. Einschließlich des Austauschprozesses führt dies in der Wangsness – Bloch – Redfield (WBR) – Theorie

[20, 21] zur Neuformulierung der Bewegungsgleichung,

$$\frac{d\varrho(t)}{dt} = -i [\mathbf{H}^0, \varrho(t)] + \left\{ \frac{d\varrho(t)}{dt} \right\}_{\text{Relaxation}} + \left\{ \frac{d\varrho(t)}{dt} \right\}_{\text{Austausch}} \quad \text{II.16}$$

wobei der letzte Term die Anwesenheit des Austauschprozesses einschließt.

1.3 Liouville – Formalismus

Die N^2 Elemente der Dichtematrix $\varrho(t)$ und des Operators $\mathbf{A}$ im Hilbert – Raum können selbst als Elemente des Zustandsvektors $\varrho(t)$ und des Vektor – Operators $\mathbf{A}$ definiert werden, die einen N^2 – dimensionalen Liouville – Raum (Kohärenz – Raum) aufspannen. In diesem Liouville – Formalismus [14, 15, 22~24] der Quantenmechanik wird die Observable A dann aus dem skalaren Produkt zweier Vektoren $\varrho(t)$ und $\mathbf{A}$ berechnet.

$$\langle \overline{A} \rangle = \mathbf{A}^\dagger \varrho(t) \quad \text{II.17}$$

Der Zeilenvektor $\mathbf{A}^\dagger$ und der Spaltenvektor $\varrho(t)$ werden hierbei in der Funktionsbasis im Hilbert – Raum konsistent indiziert. Für jeden hermiteschen Operator $\mathbf{O}$ im Hilbert – Raum ist ein hermitischer Derivations – Superoperator $\mathbf{O}^D$ im Liouville – Raum definierbar,

$$\mathbf{O}^D = \mathbf{O} \otimes \mathbf{E} - \mathbf{E} \otimes \mathbf{O}^* \quad \text{II.18}$$

wobei $\mathbf{O}^*$ die Komplex – Konjugierte von $\mathbf{O}$ ist. Für einen unitären Operator $\mathbf{U}$ existiert ebenfalls ein unitärer Superoperator $\mathbf{U}$;

$$\mathbf{U} = \mathbf{U} \otimes \mathbf{U}^* . \quad \text{II.19}$$

So wie es im Hilbert - Raum die unitäre Transformation gibt, läßt sich auch im Liouville - Raum die unitäre Supertransformation durchführen. Für den Vektor $\varrho(t)$ und $\mathbf{A}$ gilt

$$\varrho'(t) = \mathbf{U}^\dagger \varrho(t) , \quad \text{II.20}$$

$$\mathbf{A}' = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} . \quad \text{II.21}$$

Für einen Superoperator $\mathbf{O}^D$ gilt,

$$\mathbf{O}^{D,D} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{O}^D \mathbf{U} \quad \text{II.22}$$

wobei $\mathbf{U}^\dagger$ die hermitisch Transponierte von $\mathbf{U}$ ist. In dieser Konvention kann der Kommutator in der Bewegungsgleichung in einfacherer Form umgeschrieben werden, indem man den Derivations - Hamiltonoperator nach Gl. II.18 formuliert.

$$\mathbf{H}^D = \mathbf{H}^0 \otimes \mathbf{E} - \mathbf{E} \otimes \mathbf{H}^{0*} \equiv \mathbf{L} \quad \text{II.23}$$

Der Liouville - Superoperator $\mathbf{L}$ hat die Elemente $L_{ij,kl}$,

$$L_{ij,kl} = [H_{ik}^0 \delta_{jl} - H_{lj}^0 \delta_{ik}] . \quad \text{II.24}$$

Die Eigenwerte von $\mathbf{L}$ sind die Differenzen der Eigenwerte von $\mathbf{H}^0$, mit anderen Worten, die Energieniveau - Differenzen. Die Bewegungsgleichung ist somit gegeben durch

$$\frac{d\varrho(t)}{dt} = -i \mathbf{L} \varrho(t) + \left\{ \frac{d\varrho(t)}{dt} \right\}_{\text{Relaxation}} + \left\{ \frac{d\varrho(t)}{dt} \right\}_{\text{Austausch}} . \quad \text{II.25}$$

Wenn es im Rahmen des Liouville-Formalismus gelingt, den Relaxations- und Austauschterm als kompakte und gleichzeitig konsistente Superoperatoren zu formulieren, kann uns die Lösung dieser Differential-Gleichung Gl. II.25 die größtmögliche Information über den Nichtgleichgewichtszustand des dynamischen Systems liefern. Im N^2 dimensionalen Liouville-Raum kann das Verhalten aller existierenden Kohärenzen in beliebiger Zeit t in $\varrho(t)$ festgehalten werden, unabhängig davon, ob sie nun direkt meßbar oder nur mittelbar beobachtbar sind.

2. Dynamische Prozesse

Ein Austausch – Superoperator und ein Relaxations – Superoperator werden für das stark gekoppelte AB – System formuliert und in die allgemeine Bewegungsgleichung II.25 eingesetzt. Die Diskussion konzentriert sich im folgenden auf den *intramolekularen wechselseitigen* Austausch. Für die Behandlung der Relaxationsphänomene werden die *intramolekulare Dipol – Dipol – Wechselwirkung* sowie der Effekt des *fluktuierenden Umgebungs-magnetfeldes* berücksichtigt, die als der häufigste Ursprung der Relaxation in Flüssigkeiten in Betracht kommen.

2.1 Austausch

Unter dem wechselseitigen Austausch versteht man einen Platzwechselvorgang eines Kerns mit einem gleichartigen Kern in einer anderen magnetischen Umgebung. Dieser Vorgang kann beschrieben werden [25], wenn man einen Permutationsoperator $\mathbf{P}$ so definiert, daß

$$\Psi'(t) = \mathbf{P} \Psi(t) , \quad \text{II.26}$$

wobei die Zustandsfunktionen vor und nach dem Austausch, $\Psi(t)$ und $\Psi'(t)$, dem gleichen Hamiltonoperator ausgesetzt sind. Sie unterscheiden sich lediglich in der Spin – Numerierung in den Basisfunktionen. Der Operator $\mathbf{P}$, der per Definition unitär und reell ist, kann am einfachsten auf der Basis der Spin – Produktfunktionen im Hilbert – Raum aufgestellt werden [26]. Für die Repräsentation der Dichtematrix folgt nach Gl. II.26

$$\mathbf{e}'(t) = \mathbf{P}\mathbf{e}(t)\mathbf{P}^T, \quad \text{II.27}$$

mit den Elementen

$$e'_{ij}(t) = \sum_{kl} P_{ik} e_{kl}(t) P_{jl}^T = \sum_{kl} P_{ik} P_{jl} e_{kl}(t). \quad \text{II.28}$$

Die Produkte $P_{ik}P_{jl}$ sind genau die Elemente des Permutations-Superoperators $\mathbf{P}$, der nach dem Schema Gl. II.19 aus $\mathbf{P}$ gebildet werden kann.

$$\mathbf{P} = \mathbf{P} \otimes \mathbf{P} \quad \text{II.29}$$

Für den Dichtevektor im Liouville-Raum folgt unmittelbar aus Gl. II.28:

$$\mathbf{e}'(t) = \mathbf{P}\mathbf{e}(t). \quad \text{II.30}$$

Die austauschbedingte Zeitabhängigkeit wird beschrieben durch

$$\left\{ \frac{d\mathbf{e}(t)}{dt} \right\}_{\text{Austausch}} = k \{ \mathbf{P}\mathbf{e}(t) - \mathbf{e}(t) \} = k \{ \mathbf{P} - \mathbf{E} \} \mathbf{e}(t), \quad \text{II.31}$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante des Austausches ist. Die Differenz $\{ \mathbf{P} - \mathbf{E} \}$ wird als ein kompakterer Austausch-Superoperator $\mathbf{X}$ umformuliert;

$$\mathbf{X} = \{ \mathbf{P} - \mathbf{E} \}. \quad \text{II.32}$$

Sollte ein komplexer Austauschprozess vorliegen, an dem mehrere elementare Permutationen zwischen mehreren Kernkonfigurationen beteiligt sind, so wird die einzelne $\mathbf{P}_n$ mit entsprechendem Gewichtungsfaktor a_n zu einem Gesamtaustausch-Superoperator summiert;

$$\mathbf{X} = \sum_{n=1} a_n \{\mathbf{P}_n - \mathbf{E}\}, \quad \sum_{n=1} a_n = 1. \quad \text{II.33}$$

Die unitäre Transformation in eine andere Basis kann sowohl an $\mathbf{P}$ im Hilbert-Raum als auch an $\mathbf{P}$ oder $\mathbf{X}$ im Liouville-Raum, durchgeführt werden. Der Austauschanteil der Spindynamik ergibt sich somit zu

$$\left\{ \frac{d\mathbf{e}(t)}{dt} \right\}_{\text{Austausch}} = k \mathbf{X} \mathbf{e}(t). \quad \text{II.34}$$

2.2 Relaxation

Der Relaxations-Superoperator von Szymanski et al. [15] wird hier als explizite Matrix $\mathbf{R}$ in die Praxis umgesetzt. Die allgemeine Form des semiklassischen Wechselwirkungs-Hamiltonoperators ist gegeben durch

$$\mathbf{H}^w(t) = \sum_m \sum_{\mu=\lambda}^{-\lambda} (-1)^\mu S_{m\mu} B_{m-\mu}(t), \quad \text{II.35}$$

wobei der Spin-Operator $S_{m\mu}$ und die Bad-Funktion $B(t)$ den fraglichen Wechselwirkungstyp beschreiben. Der irreduzible sphärische Tensor-Operator $S_{m\mu}$ mit Rang λ hat $2\lambda + 1$ Komponenten, die mit $\mu = 0, \pm 1, \dots, \pm \lambda$ indiziert sind, während der Index m einen Spin oder ein Paar von Spins symbolisiert. Der resultierende Relaxations-Superoperator $\mathbf{R}$ ist

$$\mathbf{R} = - \sum_m \sum_{m'} \mathbf{R}_{mm'}, \quad \text{II.36}$$

mit den Elementen

$$\mathbf{R}_{mm'} = \sum_{\mu} \sum_{\mu'} \delta_{\mu\mu'} \{S_{m\mu}^D S_{m',-\mu'}^D + S_{m',-\mu'}^D S_{m\mu}^D\} J_{mm'-\mu'}(-\omega_0\mu) . \quad \text{II.37}$$

Der Derivations – Superoperator $S_{m\mu}^D$ wird aufgestellt mit den Elementen

$$S_{m\mu,ijkl}^D = S_{m\mu,ik} \delta_{jl} - \delta_{ik} S_{m\mu,lj} . \quad \text{II.38}$$

Bei der Spektral – Dichte J ,

$$J_{mm',\mu}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} C_{mm',\mu}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau , \quad \text{II.39}$$

mit der ensemblegemittelten Korrelationsfunktion C ,

$$C_{mm',\mu}(\tau) = \{B_{m\mu}(0)B_{m',-\mu}(-\tau)\}_{mw} , \quad \text{II.40}$$

werden folgende Vereinfachungen vorgenommen, um die numerische Kalkulation zu ermöglichen. Als die beste Alternative [27] für die explizite Form wird die Korrelationsfunktion $C(\tau)$ in einen zeitunabhängigen Term $C(0)$ und eine indexunabhängige Zeitfunktion $g(\tau)$ aufgespalten.

$$C_{mm',\mu}(\tau) = C_{mm',\mu}(0) g(\tau) \quad \text{II.41}$$

Die Rahmenbedingungen aus der Moleküldynamik

$$\begin{aligned} g(\tau) &\approx 1 && \text{für } |\tau| \ll \tau_c \\ &\approx 0 && \text{für } |\tau| \gg \tau_c \end{aligned}$$

liefern uns eine exponentielle Form für die Funktion $g(\tau)$,

$$g(\tau) = \exp(-|\tau|/\tau_c). \quad \text{II.42}$$

Diese führt uns zur genaueren Definition der *Korrelationszeit* τ_c ,

$$\tau_c = \int_0^\infty g(\tau) d\tau. \quad \text{II.43}$$

Mit den Gl. II.41 und II.42 erhält man

$$J_{mm'\mu}(\omega) = \frac{1}{2} C_{mm'\mu}(0) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{(-|\tau| - i\omega\tau_c\tau)/\tau_c\} d\tau. \quad \text{II.44}$$

Wenn die Bedingung $\omega\tau_c \ll 1$ im flüssigen Zustand erfüllt wird, ist der Integral - Term durch $2\tau_c$ zu ersetzen und somit folgt

$$J_{mm'\mu} = C_{mm'\mu}(0) \tau_c \quad \text{II.45}$$

mit der Korrelationsfunktion

$$C_{mm'\mu}(0) = \{B_{m\mu}(0)B_{m'-\mu}(0)\}_{mw}. \quad \text{II.46}$$

Relaxationsmatrix $\mathbf{R}^d$. Die intramolekulare Dipol - Wechselwirkung versteht sich als ein gegenseitiger Einfluß zwischen zwei Spins in magnetisch unterschiedlicher Umgebung; also ein gleichartiger Wechselwirkungstyp. Die Spin - Operatoren sind gegeben durch

$$S_{m0} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \{4I_z^A I_z^B - (I_+^A I_-^B + I_-^A I_+^B)\},$$

$$S_{m\pm 1} = \mp \frac{1}{2} (I_z^A I_\pm^B + I_\pm^A I_z^B),$$

$$S_{m\pm 2} = \frac{1}{2} I_{\pm}^A I_{\pm}^B . \quad \text{II.47}$$

Die sphärischen Tensor – Komponenten der Zufallsfunktion [28] werden wie folgt gebildet :

$$\begin{aligned} B_0(t) &= \frac{\sqrt{3}}{4} a \{1 - 3\cos^2\theta(t)\}, \\ B_1(t) &= -\frac{3}{2\sqrt{2}} a [\sin\theta(t) \cos\theta(t) \exp\{-i\varphi(t)\}], \\ B_2(t) &= -\frac{3}{4\sqrt{2}} a [\sin^2\theta(t) \exp\{-2i\varphi(t)\}], \end{aligned} \quad \text{II.48}$$

mit $a = \hbar \gamma^2/b^3$, b : Kernabstand.

Mit den zeitlichen Mittelwerten der Funktionen B_{μ} ,

$$\{B_0^2\}_{mw} = \{B_1^2\}_{mw} = \{B_2^2\}_{mw} = \frac{3}{20} a^2, \quad \text{II.49}$$

ergibt sich dann die indexlose Spektral – Dichte J^d ,

$$J^d = \frac{3}{20} a^2 \tau_c = \frac{1}{10} \frac{3}{2} a^2 \tau_c . \quad \text{II.50}$$

Der *Relaxationsgeschwindigkeitaparameter* r_d wird hier anstelle der Korrelationszeit τ_c eingeführt.

$$r_d = \frac{3}{2} a^2 \tau_c \quad \text{II.51}$$

Die Relaxations – Supermatrix $\mathbf{R}^d$ für die intramolekulare Dipol – Wechselwirkung läßt sich folgendermaßen formulieren :

$$\mathbf{R}^d = -\frac{1}{10} \sum_m \sum_{m'} \sum_{\mu} \sum_{\mu'} \delta_{\mu\mu'} (S_{m\mu}^D S_{m'-\mu'}^D + S_{m'-\mu'}^D S_{m\mu}^D), \quad \text{II.52}$$

und der Relaxationsterm der Bewegungsgleichung ist gegeben durch

$$\left\{ \frac{d\mathbf{q}(t)}{dt} \right\}_{\text{Relaxation}} = r_d \mathbf{R}^d \{ \mathbf{q}(t) - \mathbf{q}^0 \}. \quad \text{II.53}$$

Relaxationsmatrix $\mathbf{R}^r$. Wenn die Relaxation eines Spins durch das fluktuierende Magnetfeld $\mathbf{H}$ in seiner unmittelbaren Umgebung verursacht wird, so sind die Tensor-Komponenten des Spin-Operators und der Bad-Funktion gegeben als

$$S_{m0} = I_z, \quad S_{m\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} I_{\pm}, \quad \text{II.54}$$

und

$$B_{m0} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \gamma (H_z)_m, \quad B_{m\pm} = -\frac{1}{2} \gamma (H_{\pm})_m. \quad \text{II.55}$$

Wenn der Ensemblemittelwert die Bedingung

$$\{(H_z)^2\}_{mw} = \frac{1}{3} \{(H)^2\}_{mw}, \quad \{(H_{\pm})^2\}_{mw} = \frac{2}{3} \{(H)^2\}_{mw} \quad \text{II.56}$$

erfüllt, folgt direkt aus Gl. II.55 und II.56

$$\{B_{m0} B_{m'0}\}_{mw} = \{B_{m\pm} B_{m'\pm}\}_{mw} = \frac{1}{6} \gamma^2 \{H_m H_{m'}\}_{mw}. \quad \text{II.57}$$

Unter der Annahme, daß der Spin m und der Spin m' dem gleichen magnetischen Einfluß ausgesetzt sind ($\{H_m H_m\}_{mw} = \{H_m, H_{m'}\}_{mw}$) und mit der Einführung einer Korrelationskonstante $\epsilon_{mm'}$, wird die Spektral-Dichte in Gl. II.45 zu

$$J_{mm'}^r = \frac{1}{6} \gamma^2 \{H^2\}_{mw} \tau_c \epsilon_{mm'} \quad \text{II.58}$$

mit

$$\{H^2\}_{mw} = \{H_m H_m\}_{mw} = \{H_m, H_{m'}\}_{mw}$$

und

$$\epsilon_{mm'} = \frac{\{H_m H_{m'}\}_{mw}}{\{H^2\}_{mw}},$$

$$\epsilon_{mm'} = 1 \quad \text{für } m = m',$$

$$0 \leq \epsilon_{mm'} \leq 1 \quad \text{für } m \neq m'. \quad \text{II.59}$$

Die Relaxationsparameter r_r wird dann formuliert als

$$r_r = \frac{5}{3} \gamma^2 \{H^2\}_{mw} \tau_c \quad \text{II.60}$$

und die Spektral – Dichte durch

$$J_{mm'}^r = \frac{1}{10} r_r \epsilon_{mm'}. \quad \text{II.61}$$

Die Relaxations – Supermatrix $\mathbf{R}^r$ ist damit

$$\mathbf{R}^r(\epsilon) = -\frac{1}{10} \sum_{m,m'} \sum_{\mu,\mu'} \delta_{\mu\mu'} (S_{m\mu}^D S_{m',-\mu'}^D + S_{m',-\mu'}^D S_{m\mu}^D) \epsilon_{mm'}, \quad \text{II.62}$$

und der Relaxationsterm der Bewegungsgleichung ist gegeben durch

$$\left\{ \frac{d\varrho(t)}{dt} \right\}_{\text{Relaxation}} = r_r \mathbf{R}^r(\epsilon) \{ \varrho(t) - \varrho^0 \}. \quad \text{II.63}$$

Kombinierte Relaxationsmatrix $\mathbf{R}$. Durch Faktorisieren der Parameter r_d und r_r können nun auch die beiden Relaxationsmechanismen gleichzeitig

einbezogen werden. Dabei werden zwei unabhängige Parameter r und f eingeführt mit den Definitionen,

$$r = r_d + r_r, \quad \text{II.64}$$

$$f = \frac{r_d}{r}, \quad (1-f) = \frac{r_r}{r}, \quad 0 \leq f \leq 1. \quad \text{II.65}$$

Mit dem Anteil f der dipolaren Wechselwirkung läßt sich die Gesamtrelaxations - Matrix darstellen als

$$\mathbf{R}(f, \varepsilon) = f \mathbf{R}^d + (1-f) \mathbf{R}^r(\varepsilon). \quad \text{II.66}$$

Der Relaxationsterm der Bewegungsgleichung wird somit zu

$$\left\{ \frac{d\mathbf{q}(t)}{dt} \right\}_{\text{Relaxation}} = r \mathbf{R}(f, \varepsilon) \{ \mathbf{q}(t) - \mathbf{q}^0 \}. \quad \text{II.67}$$

2.3 Feldinhomogenität

Zu den wichtigsten Faktoren für die Liniengestalt zählt neben den genannten dynamischen Prozessen auch die *Inhomogenität* des Magnetfeldes; *inhomogen* in dem Sinne, daß jedes mikroskopische Einzelsystem in der Probe einer geringfügig unterschiedlichen Feldstärke ausgesetzt ist. Das mit einem einzigen Hamiltonoperator berechnete Spektrum $S(H)_{ES}$ kann deshalb nur diejenigen Einzelsysteme unter der zutreffenden Feldstärke H repräsentieren.

Eine physikalisch korrekte, jedoch rechnerisch sehr aufwendige Methode für das Spektrum der gesamten Probe $S(H)_{GS}$ ist das Integrieren der Einzelsysteme über den gesamten Bereich;

$$S(H)_{GS} = \int_{-\infty}^{\infty} S(H)_{ES} f(H) dH, \quad \text{II.68}$$

wobei für die Verteilungsfunktion $f(H)$ die Gauß-Funktion oder Lorentz-Funktion eingesetzt werden kann. Eine einfachere Lösung dieses Problems ist die Behandlung des Inhomogenitätseffekts als ein *Zerstreuungs* (*Dispersions*)-Faktor der transversalen Magnetisierung bzw. der p -Quanten-Kohärenzen. Betrifft die Inhomogenität alle p -Quanten-Kohärenzen außer Selbst-Kohärenz gleichmäßig, so ist die Formulierung in einer Supermatrix $\mathbf{R}^*$ möglich;

$$\mathbf{R}^*_{ij,kl} = -\delta_{ik} \delta_{jl}, \quad (i \neq j, k \neq l). \quad \text{II.69}$$

Wenn man aber behaupten kann, daß der Effekt der Inhomogenität auf p -Quanten-Kohärenzen proportional zu p ist [29, 30], wird $\mathbf{R}^*$ zu

$$\mathbf{R}^*_{ij,kl} = -p \delta_{ik} \delta_{jl}, \quad (i \neq j, k \neq l). \quad \text{II.70}$$

Mit einer *Dispersionsrate* r^* kann der Einfluß der Inhomogenität auf das System $\varrho(t)$ beschrieben werden durch

$$\left\{ \frac{d\varrho(t)}{dt} \right\}_{\text{Inhomogenität}} = r^* \mathbf{R}^* \{ \varrho(t) - \varrho^0 \}. \quad \text{II.71}$$

3. Radiofrequenz – Puls

Wenn ein Radiofrequenz (RF) – Puls mit der Feldstärke H_1 senkrecht zum statischen Magnetfeld H_0 eingeschaltet wird, bewirkt das RF – Feld H_1 eine Zustandsänderung des Spinsystems. Im rotierenden Koordinatensystem verursacht ein Puls mit der Pulsdauer τ_p die Drehung der Gesamtmagnetisierung des Systems um den Winkel α in der yz – Ebene (oder xz – Ebene),

$$\alpha = -\gamma H_1 \tau_p \quad \text{II.72}$$

falls H_1 auf der x – Achse (oder y – Achse) liegt. Wenn die Intensität des rotierenden RF – Feldes genügend hoch ist, so daß die üblichen dynamischen Effekte des Systems während des sehr kurzen Pulses vernachlässigt werden können, so wird der Effekt des Pulses als reine *Rotationsoperation* der Dichtematrix $\varrho(t)$ formuliert,

$$\varrho_+(t) = P_+(\alpha) \varrho_-(t) P_-(\alpha) \quad \text{II.73}$$

wobei $\varrho_-(t)$ und $\varrho_+(t)$ das System vor und nach dem RF – Puls beschreiben. Der Rotations – Pulsoperator $P_{\pm}(\alpha)$ ist gegeben [31] durch

$$\begin{aligned} P_{\pm}(\alpha_x) &= \exp(\pm i \alpha F_x) = \prod_{\mu}^n \{ \exp(\pm i \alpha I_{x\mu}) \} \\ &= \prod_{\mu}^n \{ \cos(\alpha/2) \pm 2i \sin(\alpha/2) I_{x\mu} \}, \end{aligned} \quad \text{II.74}$$

wenn der RF – Puls in der x – Achse benutzt wird. Der Pulsoperator $P_{\pm}(\alpha_y)$ kann analog mit I_y formuliert werden, um einen y – Puls zu simulieren.

In den Liouville – Raum übertragen, läßt sich die Gl. II.73 in kompakterer Form schreiben,

$$\varrho_+(t) = \mathbf{P}(\alpha) \varrho_-(t) \quad \text{II.75}$$

mit dem Rotations – Superoperator

$$\mathbf{P}(\alpha) = \mathbf{P}_+(\alpha) \otimes \mathbf{P}_-(\alpha). \quad \text{II.76}$$

Die Basis – Transformation kann auch in diesem Fall entweder an $\mathbf{P}_\pm(\alpha)$ oder an $\mathbf{P}(\alpha)$ vorgenommen werden.

4. Master – Gleichung

Die einzelnen dynamischen Terme, Gl. II.34, II.67 und II.71, werden zu einer Gleichung zusammengefaßt,

$$\frac{d\varrho(t)}{dt} = -i\mathbf{L} \varrho(t) + k \mathbf{X} \varrho(t) + r \mathbf{R}(f, \varepsilon) \{\varrho(t) - \varrho^0\} + r^* \mathbf{R}^* \{\varrho(t) - \varrho^0\}. \quad \text{II.77}$$

Der zeitunabhängige Term ϱ^0 wird von Liouville – und Austausch – Superoperator nicht beeinflußt und somit ist diese Bewegungsgleichung gleichwertig zu Gl. II.78;

$$\frac{d\varrho(t)}{dt} = \{-i\mathbf{L} + k \mathbf{X} + r \mathbf{R}(f, \varepsilon) + r^* \mathbf{R}^*\} \{\varrho(t) - \varrho^0\}. \quad \text{II.78}$$

Definiert man einen *Masteroperator* für den ersten Klammerausdruck

$$\mathbf{M}(k, r, f, \varepsilon, r^*) = -i\mathbf{L} + k \mathbf{X} + r \mathbf{R}(f, \varepsilon) + r^* \mathbf{R}^* \quad \text{II.79}$$

und einen *Differenz – Dichtevektor* für den zweiten Term

$$\eta(t) = \varrho(t) - \varrho^0, \quad \text{II.80}$$

so liefert die kompakte Differentialgleichung

$$\frac{d\eta(t)}{dt} = \mathbf{M} \eta(t) \quad \text{II.81}$$

die Lösung

$$\eta(t) = \exp(\mathbf{M}t) \eta(t_0). \quad \text{II.82}$$

Die symmetrische komplexe Matrix $\mathbf{M}$ kann mit dem komplexen orthogonalen Eigenvektor $\mathbf{V}$ diagonalisiert werden [32],

$$\Lambda_{\text{diag.}} = \mathbf{V}^{-1} \mathbf{M} \mathbf{V}, \quad \mathbf{M} = \mathbf{V} \Lambda_{\text{diag.}} \mathbf{V}^{-1} \quad \text{II.83}$$

wobei die Inverse $\mathbf{V}^{-1}$ gegeben ist durch

$$\mathbf{V}^{-1} = \mathbf{D}^{-1} \mathbf{V}^T. \quad \text{II.84}$$

Die komplexe Diagonal – Matrix $\mathbf{D}$ wird mit der orthogonalen, aber nicht-unitären Matrix $\mathbf{V}$ berechnet;

$$\mathbf{D} = \mathbf{V}^T \mathbf{V}. \quad \text{II.85}$$

Die Master – Gleichung II.82 ist somit

$$\eta(t) = \mathbf{V} \exp(\Lambda t) \mathbf{V}^{-1} \eta(t_0) \quad \text{II.86}$$

und der diagonale Exponentialoperator ist

$$\exp(\Lambda t) = \text{Diag.}\{\exp(\lambda_1 t), \exp(\lambda_2 t), \dots \exp(\lambda_{N^2} t)\}. \quad \text{II.87}$$

Mit der Komposition von *Rotationseffekt des RF – Pulses* in Gl. II.75 und von *freier Induktion* des gestörten Systems in Gl. II.86 kann somit ein beliebig komplexes Multipuls – Experiment simuliert werden.

5. Algorithmus der Spektromsynthese

Die gesamte Information, die in einem Nichtgleichgewichtsspektrum enthalten ist, kann in zwei Vektorkomponenten verdichtet werden. Im Gegensatz zur üblichen *numerischen* Diskret – Fourier – Transformation (DFT) beruht das hier angewendete Prinzip auf der *analytischen Fourier – Transformation* (AFT) des *freien Induktions – Signals* (FID). Der radiofrequenzabhängige Spektral – Vektor und der intensitätsabhängige Gestalt – Vektor werden für die eindimensionale (1D), zweidimensionale (2D) sowie 2D – Austauschpektroskopie [33] eingeführt. Die allgemeine Pulssequenz ist in Abb. 1 schematisch dargestellt, wobei die Gestaltung der Präparationspulssequenz dem eventuellen Pulsexperiment gegenüber offen bleibt.

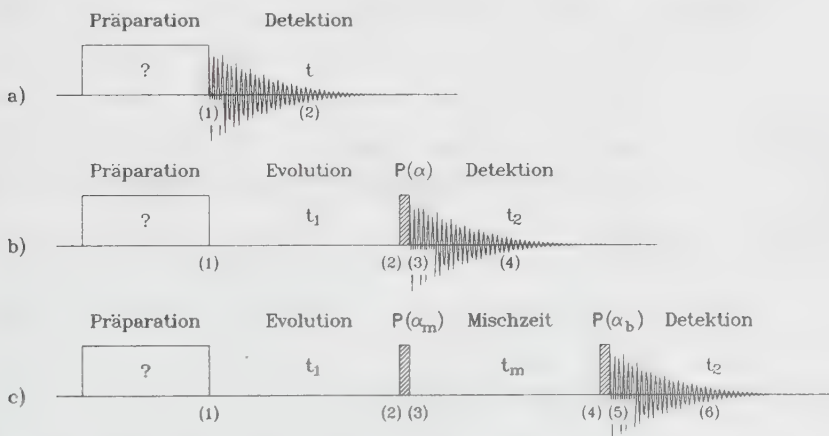


Abb. 1. Pulsschema für a); 1D – , b); 2D – und c); 2D – Austauschpektroskopie. Der Dichtevektor in der Detektionsphase wird sukzessiv nach der Numerierung auf den Dichtevektor direkt nach der Präparationsphase reduziert. Der FID ist bei a) von einem Zeitparameter t abhängig, bei b) von t_1 und t_2 einschließlich des Pulswinkels α und bei c) neben t_1 und t_2 von dem Mischpuls $P(\alpha_m)$, der Mischzeit t_m und dem Beobachtungspuls $P(\alpha_b)$.

5.1 Eindimensionale Spektroskopie

Der Dichtevektor $\eta(t)$ wird mit dem vorbereiteten Dichtevektor $\eta(0)$ beschrieben:

(1) ;

$$\eta(0) = \varrho(0) - \varrho^0$$

(2) ;

$$\eta(t) = \exp(\mathbf{M}t)\eta(0). \quad \text{II.88}$$

Der FID $G(t)$ in der Beobachtungsphase (Abb. 1. a) ist zu berechnen nach

$$G(t) = -i\mathbf{F}_+^\top \eta(t) = -i\mathbf{F}_+^\top \exp(\mathbf{M}t)\eta(0), \quad \text{II.89}$$

wobei der Projektionsoperator $\mathbf{F}_+$ als Vektor im Liouville - Raum aus dem entsprechenden Operator im Hilbert - Raum, $\mathbf{F}_+ = \sum_{\mu}^n \mathbf{I}_{+\mu}$, gebildet wird. Das Frequenzspektrum $S(\omega)$ wird folglich durch Fourier - Transformation von $G(t)$ über $t = 0 \sim \infty$ erzeugt.

$$\begin{aligned} S(\omega) &= \int_0^\infty G(t) \exp(-i\omega t) dt \\ &= \int_0^\infty \{ -i\mathbf{F}_+^\top \exp(\mathbf{M}t)\eta(0) \exp(-i\omega t) \} dt \end{aligned} \quad \text{II.90}$$

Setzt man Gl. II.83 ein und klammert die konstanten Terme aus, so wird $S(\omega)$,

$$S(\omega) = -i\mathbf{F}_+^\top \mathbf{V} \left\{ \int_0^\infty \exp(\mathbf{A}t) \exp(-i\omega t) dt \right\} \mathbf{V}^{-1} \eta(0). \quad \text{II.91}$$

Der Integralterm in Gl. II.91 ist analytisch in geschlossener Form lösbar und die Lösung gibt Anlaß zur Definition des *Spektral - Vektors* $\mathbf{Q}$:

$$\int_0^{\infty} \exp\{(\Lambda - i\omega)t\} dt = -(\Lambda - i\omega)^{-1} \equiv \mathbf{Q}(\omega). \quad \text{II.92}$$

Mit den Vektoren $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$,

$$\mathbf{A}^\top = -i\mathbf{F}_+^\top \mathbf{V}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{V}^{-1}\eta(0) \quad \text{II.93}$$

ist das 1D - Spektrum $S(\omega)$ beschreibbar durch

$$S(\omega) = \mathbf{A}^\top \{ \mathbf{Q}(\omega) \otimes \mathbf{B} \}. \quad \text{II.94}$$

Hierbei liefert das *Tensor - Produkt* $\{ \mathbf{Q}(\omega) \otimes \mathbf{B} \}$ wieder einen gleichdimensionierten Vektor $\mathbf{G}$ mit den Elementen $\mathbf{g}_i = \mathbf{q}_i \mathbf{b}_i$.

5.2 Zweidimensionale Spektroskopie

Das generelle Pulsschema eines 2D - Experiments ist in Abb. 1. b gegeben. Die gesamte Information eines solchen 2D - Spektrums kann aus dem Dichtevektor $\varrho(t_1, t_2)$ bzw. Differenz - Dichtevektor $\eta(t_1, t_2)$ gewonnen werden, die auf $\varrho(0)$ bzw. $\eta(0)$ reduzierbar sind. Die Ableitung erfolgt schrittweise mit den Vektoren und Superoperatoren:

(1) ;

$$\eta(0) = \varrho(0) - \varrho^0$$

(2) ;

$$\eta(t_1) = \exp(\mathbf{M}t_1)\eta(0)$$

$$\varrho(t_1) = \eta(t_1) + \varrho^0 = \exp(\mathbf{M}t_1)\eta(0) + \varrho^0$$

(3) ;

$$\varrho(t_1, 0) = \mathbf{P}(\alpha)\varrho(t_1) = \mathbf{P}(\alpha)\{\exp(\mathbf{M}t_1)\eta(0) + \varrho^0\}$$

$$\eta(t_1, 0) = \mathbf{P}(\alpha)\{\exp(\mathbf{M}t_1)\eta(0) + \varrho^0\} - \varrho^0$$

(4) ;

$$\eta(t_1, t_2) = \exp(\mathbf{M}t_2)\eta(t_1, 0)$$

$$= \exp(\mathbf{M}t_2)\mathbf{P}(\alpha)\{\exp(\mathbf{M}t_1)\eta(0) + \varrho^0\} - \exp(\mathbf{M}t_2)\varrho^0. \quad \text{II.95}$$

Das ruhende Spinsystem ϱ^0 hat keinerlei Einfluß auf die Spindynamik, so daß der letzte Term aus Gl. II.95 wegfällt. Wenn man den Eigenvektor $\mathbf{V}$ und den Eigenwert Λ in Gl. II.95 einsetzt, erhält man

$$\eta(t_1, t_2) = \mathbf{V}\exp(\Lambda t_2)\{\mathbf{V}^{-1}\mathbf{P}(\alpha)\mathbf{V}\exp(\Lambda t_1)\mathbf{V}^{-1}\eta(0) + \mathbf{V}^{-1}\mathbf{P}(\alpha)\varrho^0\}. \quad \text{II.96}$$

Mit der Formulierung neuer Operatoren und Vektoren

$$\mathbf{P}'(\alpha) = \mathbf{V}^{-1}\mathbf{P}(\alpha)\mathbf{V}, \quad \mathbf{P}''(\alpha) = \mathbf{V}^{-1}\mathbf{P}(\alpha) \quad \text{II.97}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{V}^{-1}\eta(0), \quad \mathbf{C} = \mathbf{P}''(\alpha)\varrho^0 \quad \text{II.98}$$

wird $\eta(t_1, t_2)$ zu

$$\eta(t_1, t_2) = \mathbf{V}\exp(\Lambda t_2)\{\mathbf{P}'(\alpha)\exp(\Lambda t_1)\mathbf{B} + \mathbf{C}\}. \quad \text{II.99}$$

Der FID kann geschrieben werden als

$$\begin{aligned}
 G(t_1, t_2) &= -i\mathbf{F}_+^T \boldsymbol{\eta}(t_1, t_2) \\
 &= \mathbf{A}^T \exp(\boldsymbol{\Lambda} t_2) \{ \mathbf{P}'(\alpha) \exp(\boldsymbol{\Lambda} t_1) \mathbf{B} + \mathbf{C} \},
 \end{aligned}
 \tag{II.100}$$

wobei der Vektor $\mathbf{A}$ mit dem aus Gl. II.93 identisch ist. Die doppelte Fourier-Transformation der Funktion $G(t_1, t_2)$ gegen t_1 und t_2 erzeugt dann das Frequenzspektrum $S(\omega_1, \omega_2)$,

$$\begin{aligned}
 S(\omega_1, \omega_2) &= \int_0^\infty \exp(-i\omega_2 t_2) \int_0^\infty G(t_1, t_2) \exp(-i\omega_1 t_1) dt_1 dt_2 \\
 &= \mathbf{A}^T \int_0^\infty \exp\{(\boldsymbol{\Lambda} - i\omega_2)t_2\} dt_2 [\mathbf{P}'(\alpha) \int_0^\infty \exp\{(\boldsymbol{\Lambda} - i\omega_1)t_1\} dt_1 \mathbf{B} \\
 &\quad + \int_0^\infty \exp(-i\omega_1 t_1) dt_1 \mathbf{C}].
 \end{aligned}
 \tag{II.101}$$

Mit der Lösung der einzelnen Integralkomponenten,

$$\begin{aligned}
 \int_0^\infty \exp\{(\boldsymbol{\Lambda} - i\omega_2)t_2\} dt_2 &= -(\boldsymbol{\Lambda} - i\omega_2)^{-1} \equiv \mathbf{Q}(\omega_2), \\
 \int_0^\infty \exp\{(\boldsymbol{\Lambda} - i\omega_1)t_1\} dt_1 &= -(\boldsymbol{\Lambda} - i\omega_1)^{-1} \equiv \mathbf{Q}(\omega_1), \\
 \int_0^\infty \exp(-i\omega_1 t_1) dt_1 &= -(-i\omega_1)^{-1} \equiv \mathbf{Q}^0(\omega_1),
 \end{aligned}
 \tag{II.102}$$

wird ein 2D-Spektrum $S(\omega_1, \omega_2)$ beschrieben

$$S(\omega_1, \omega_2) = \mathbf{A}^T [\mathbf{Q}(\omega_2) \otimes \{ \mathbf{P}'(\alpha) \{ \mathbf{Q}(\omega_1) \otimes \mathbf{B} \} + \mathbf{E} \{ \mathbf{Q}^0(\omega_1) \otimes \mathbf{C} \}]],
 \tag{II.103}$$

wobei der letzte Term $\mathbf{E}\{\mathbf{Q}^o(\omega_1) \otimes \mathbf{C}\}$ mit der Einheitsmatrix $\mathbf{E}$ nur zu den axialen Signalen in der f_2 – Achse ($\omega_1 \approx 0$) beiträgt. Wenn man sich nur für das wesentliche Teilspektrum $S(\omega_1, \omega_2)$ ($\omega_1 \neq 0, \omega_2 \neq 0$) interessiert, kann man das Spektrum $S(\omega_1, \omega_2)$ mit nur vier Vektoren und einem Superoperator beschreiben:

$$S(\omega_1, \omega_2) = \mathbf{A}^T[\mathbf{Q}(\omega_2) \otimes [\mathbf{P}'(\alpha)\{\mathbf{Q}(\omega_1) \otimes \mathbf{B}\}]]. \quad \text{II.104}$$

5.3 Zweidimensionale Austauschpektroskopie

Das Pulsschema der 2D – Austauschpektroskopie (Abb. 1. c) enthält eine Mischzeit t_m zwischen Evolutions – und Detektions – Perioden.

(1) ;

$$\boldsymbol{\eta}(0) = \boldsymbol{\varrho}(0) - \boldsymbol{\varrho}^o$$

(2) ;

$$\boldsymbol{\eta}(t_1) = \exp(\mathbf{M}t_1)\boldsymbol{\eta}(0)$$

$$\boldsymbol{\varrho}(t_1) = \boldsymbol{\eta}(t_1) + \boldsymbol{\varrho}^o = \exp(\mathbf{M}t_1)\boldsymbol{\eta}(0) + \boldsymbol{\varrho}^o$$

(3) ;

$$\boldsymbol{\varrho}(t_1, 0) = \mathbf{P}(\alpha_m)\boldsymbol{\varrho}(t_1) = \mathbf{P}(\alpha_m)\{\exp(\mathbf{M}t_1)\boldsymbol{\eta}(0) + \boldsymbol{\varrho}^o\}$$

$$\boldsymbol{\eta}(t_1, 0) = \mathbf{P}(\alpha_m)\{\exp(\mathbf{M}t_1)\boldsymbol{\eta}(0) + \boldsymbol{\varrho}^o\} - \boldsymbol{\varrho}^o$$

(4) ;

$$\boldsymbol{\eta}(t_1, t_m) = \exp(\mathbf{M}t_m)\boldsymbol{\eta}(t_1, 0) = \exp(\mathbf{M}t_m)\mathbf{P}(\alpha_m)\{\exp(\mathbf{M}t_1)\boldsymbol{\eta}(0) + \boldsymbol{\varrho}^o\}$$

$$\boldsymbol{\varrho}(t_1, t_m) = \boldsymbol{\eta}(t_1, t_m) + \boldsymbol{\varrho}^o = \exp(\mathbf{M}t_m)\mathbf{P}(\alpha_m)\{\exp(\mathbf{M}t_1)\boldsymbol{\eta}(0) + \boldsymbol{\varrho}^o\} + \boldsymbol{\varrho}^o$$

(5) ;

$$\begin{aligned}
\varrho(t_1, t_m, 0) &= \mathbf{P}(\alpha_b) \varrho(t_1, t_m) \\
&= \mathbf{P}(\alpha_b) [\exp(\mathbf{M}t_m) \mathbf{P}(\alpha_m) \{\exp(\mathbf{M}t_1) \eta(0) + \varrho^0\} + \varrho^0] \\
\eta(t_1, t_m, 0) &= \varrho(t_1, t_m, 0) - \varrho^0 \\
&= \mathbf{P}(\alpha_b) [\exp(\mathbf{M}t_m) \mathbf{P}(\alpha_m) \{\exp(\mathbf{M}t_1) \eta(0) + \varrho^0\} + \varrho^0] - \varrho^0
\end{aligned}$$

(6) ;

$$\begin{aligned}
\eta(t_1, t_m, t_2) &= \exp(\mathbf{M}t_2) \eta(t_1, t_m, 0) \\
&= \exp(\mathbf{M}t_2) \mathbf{P}(\alpha_b) [\exp(\mathbf{M}t_m) \mathbf{P}(\alpha_m) \{\exp(\mathbf{M}t_1) \eta(0) + \varrho^0\} + \varrho^0].
\end{aligned}$$

II.105

Der FID ist formulierbar durch

$$\begin{aligned}
G(t_1, t_m, t_2) &= -i \mathbf{F}_+^T \eta(t_1, t_m, t_2) \\
&= -i \mathbf{F}_+^T \exp(\mathbf{M}t_2) \mathbf{P}(\alpha_b) [\exp(\mathbf{M}t_m) \mathbf{P}(\alpha_m) \{\exp(\mathbf{M}t_1) \eta(0) + \varrho^0\} + \varrho^0] \\
&= -i \mathbf{F}_+^T \exp(\mathbf{M}t_2) \{ \mathbf{P}(\alpha_b, t_m, \alpha_m) \exp(\mathbf{M}t_1) \eta(0) + \mathbf{P}(\alpha_b, t_m, \alpha_m) \varrho^0 \\
&\quad + \mathbf{P}(\alpha_b) \varrho^0 \}, \quad \text{II.106}
\end{aligned}$$

wobei

$$\mathbf{P}(\alpha_b, t_m, \alpha_m) = \mathbf{P}(\alpha_b) \exp(\mathbf{M}t_m) \mathbf{P}(\alpha_m). \quad \text{II.107}$$

Aus den gleichen Gründen wie in der 2D-Spektroskopie kann man alle Terme mit ϱ^0 vernachlässigen und der FID ist dann gegeben durch

$$G(t_1, t_m, t_2) = \mathbf{A}^T \exp(\Lambda t_2) \mathbf{P}'(\alpha_b, t_m, \alpha_m) \exp(\Lambda t_1) \mathbf{B} \quad \text{II.108}$$

und der Operator $\mathbf{P}'$ und der Vektor $\mathbf{B}$ sind definiert als

$$\mathbf{P}'(\alpha_b, t_m, \alpha_m) = \mathbf{V}^{-1} \mathbf{P}(\alpha_b, t_m, \alpha_m) \mathbf{V}, \quad \text{II.109}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{V}^{-1} \boldsymbol{\eta}(0). \quad \text{II.110}$$

Das Frequenzspektrum eines 2D – Austausch – Experiments ist gegeben durch

$$\begin{aligned} S(\omega_1, t_m, \omega_2) &= \int_0^\infty \exp(-i\omega_2 t_2) \int_0^\infty G(t_1, t_m, t_2) \exp(-i\omega_1 t_1) dt_1 dt_2 \\ &= \mathbf{A}^T [\mathbf{Q}(\omega_2) \otimes [\mathbf{P}'(\alpha_b, t_m, \alpha_m) \{ \mathbf{Q}(\omega_1) \otimes \mathbf{B} \}]]. \end{aligned} \quad \text{II.111}$$

Ein NMR – Spektrum eines Nichtgleichgewichtssystems, das einem 1D –, 2D – oder 2D – Austausch – Experiment unterzogen ist, kann somit durch Gl. II.94, II.104 oder II.111 beschrieben werden. Der Zustand des Systems nach einer spezifischen Pulsfolge in der Präparationsphase ist im Vektor $\mathbf{B}$ bzw. $\boldsymbol{\eta}(0)$ enthalten und die zusätzliche Information über den Beobachtungspuls $\mathbf{P}(\alpha)$ in der 2D – Spektroskopie und den Mischpuls $\mathbf{P}(\alpha_m)$ sowie den Beobachtungspuls $\mathbf{P}(\alpha_b)$ in der 2D – Austauschspektroskopie ist notwendig, um ein Spektrum analytisch zu berechnen. Dieser AFT – Algorithmus läßt zu, einen beliebigen Spektralpunkt unabhängig vom gesamten Spektralbereich auszurechnen ohne manche der numerischen Probleme der konventionellen DFT – Methode, wie z.B. der Phasenverzerrung oder der Überfaltung in den beiden f_1 – und f_2 – Domänen.

III. RECHENPROGRAMME

Die in Kap. II abgehandelte Theorie wurde für AB-Spin(1/2)-Systeme in die Praxis umgesetzt. Alle für die Synthese eines Nichtgleichgewichtsspektrum benötigten Terme, vom Gleichgewichts-Dichtevektor bis zum Gestalt- und Spektral-Vektor, sind in einem Basisprogramm SANDYS (Akronym für 'Synthese-Algorithmus für nichtstationäres dynamisches Spektrum') in FORTRAN V implementiert. Obwohl dieser Algorithmus in SANDYS keiner Beschränkung im Sinne der Art des Nichtgleichgewichtszustands unterliegt, ist es hinsichtlich der optimalen Ermittlung der dynamischen Parameter angebracht, das System in geeigneter Weise zu stören. Die selektive Anregungsmethode durch den DANTE-Pulszug [11] in FT-Einfachresonanz bietet die Möglichkeit, einen kontrollierbaren Nichtgleichgewichtszustand herzustellen. Mit diesem Pulszug als Teil einer Präparationspulssequenz wurden selektive Populationsinversionen (SPI)-Experimente (Kap. IV) durchgeführt und dabei entstand ein Analysenprogramm SPICER (für 'Selective Population Inversion for Chemical Exchange and Relaxation'), welches das Programm SANDYS für Spektrumsynthese und das Iterationsverfahren nach Stephenson und Binsch [9] für die Spektrenanalyse verwendet. Ferner wurde ein Synthese-Programm MP2DNMR (für 'Multipuls-2D-NMR') geschrieben, um den dynamischen Effekt anhand der Doppelquanten-Kohärenzen in der 2D-Spektroskopie zu studieren. Die gesamte Rechenaufgabe wurde am CDC Cyber 995-Computersystem des Leibniz-Rechenzentrums (LRZ) der bayerischen Akademie der Wissenschaften in München bewältigt. Im folgenden wird die Funktion der wichtigen Unterprogramme erläutert und in Anhang I ist die Hierarchie der Unterprogramme in logischer Reihenfolge zusammengestellt.

1. Basisprogramm SANDYS

1.1 Indizierung von Vektoren und Matrizen

Die Produkt – Basisfunktionen werden in BASIS als Eigenfunktionen von I_z für ein gegebenes n – Spinsystem aufgestellt und nach den Eigenwerten von F_z geordnet, wobei die Dimension des Hilbert – Raums $N = 2^n$ ist. In der Unterroutine BLOCOUT wird die Numerierung der N Basisfunktionen in einer Indexmatrix festgehalten, die die Transformation einer jeden Matrix im Hilbert – Raum zu einem Vektor im N^2 – dimensionalen Liouville – Raum ermöglicht. Für ein AB – System ($n = 2$) hat ein Vektor im Liouville – Raum $N^2 = 16$ Elemente und eine Supermatrix 16×16 Elemente.

1.2 Masteroperator

Die Unter Routinen HMAT und HAMILT stellen den Hamiltonoperator $\mathbf{H}$ im Hilbert – Raum nach Gl. II.8 auf und MATRIX diagonalisiert dann die reelle symmetrische Matrix und erzeugt dabei eine Eigenvektor – Matrix und die dazugehörigen Eigenwerte. In HMAT wird zusätzlich die unitäre Supermatrix $\mathbf{U}$ aus dem Eigenvektor $\mathbf{U}$ nach Gl. II.19 gebildet. LIQU stellt dann die Liouville – Supermatrix $\mathbf{L}$ nach Gl. II.24 auf. Diese Matrix ist diagonal, wenn die Raumtransformation in der Energie – Eigenbasis durchgeführt wird. In der Unterroutine EXMAT wird der Permutationsoperator in der Spin – Produktbasis im Hilbert – Raum nach gegebenen Permutationsmuster aufgestellt, in den Liouville – Raum übertragen und anschließend als Austausch – Supermatrix $\mathbf{X}$ wie in Gl. II.32 berechnet. Für ein 2 – Spin – System existiert hier ein einziger Permutationsoperator. Die Routinen TENDIP und

TENRAN berechnen die Spin-Operatoren jeweils für die intramolekulare Dipol-Wechselwirkung (Gl. II.47) und für die Wechselwirkung aufgrund des fluktuierenden Magnetfeldes (Gl. II.54) und stellen die Derivations-Supermatrizen nach Gl. II.38 auf. Diese werden dann in den Unterroutrinen DIPOLE und RANDOM zu Relaxations-Supermatrizen $\mathbf{R}^d$ (Gl. II.52) und $\mathbf{R}^r$ (Gl. II.62) zusammengestellt. Mit dem Liouville-Superoperator als Imaginär-Teil und den Austausch- und Relaxations-Superoperatoren als Real-Teil wird in MASTER ein komplexer und symmetrischer Masteroperator $\mathbf{M}$ formuliert, wobei die system-spezifische Austauschgeschwindigkeitskonstante k , die Relaxationsrate r (Gl. II.64) sowie der Faktor f (Gl. II.65) der zugehörigen Supermatrix multipliziert werden. Der Inhomogenitätseffekt (Gl. II.69) des Magnetfeldes wird auch in dieser Routine berücksichtigt. MASTER kann auch die Routine SUPTRAN aufrufen, welche die unitäre Supertransformation für einen Vektor (Gl. II.20 oder II.21) oder für eine Supermatrix (Gl. II.22) durchführt.

1.3 Diagonalisierung von $\mathbf{M}$

Die Supermatrizen $\mathbf{L}$, $\mathbf{X}$, $\mathbf{R}$ und $\mathbf{R}^*$ sind alle reell und symmetrisch und der zusammengesetzte Masteroperator $\mathbf{M}$ in Gl. II.79 ist folglich komplex und symmetrisch. Zur Diagonalisierung dieser nichthermitischen komplexen Matrix ruft die Kontroll-Routine MDIAG die Unterroutrine COMHES [34] und COMLR2 [35] auf. COMHES reduziert eine Matrix in die obere Dreiecks- (Hessenberg-) Form durch elementare Ähnlichkeitstransformation und COMLR2 sucht aus dieser Matrix den Eigenwert Λ und den Eigenvektor $\mathbf{V}$ in Gl. II.83 nach modifiziertem LR-Algorithmus [36], während CDIV, CSROOT und PYTHAG die Komplex-Division und die

Komplex - bzw. Pythagoras - Wurzel - Berechnung durchführen. Die komplexe Diagonal - Matrix $\mathbf{D}$ wird ebenfalls in MDIAG aus $\mathbf{V}$ nach Gl. II.85 berechnet. Die FORTRAN V - Programme COMHES, COMLH2, CDIV, CSEOOT und PYTHAG wurden als EISPACK - Dienstrouinen vom LRZ zur Verfügung gestellt.

1.4 Berechnung des Dichtevektors

Das Gleichgewichts - Spinsystem, Ausgangszustand eines Puls - Experiments, wird mit der Dichtematrix ϱ^0 repräsentiert, deren Diagonalelemente in RHOEQ nach Gl. II.10 berechnet und deren Nichtdiagonalelemente gleich Null gesetzt werden. Die Routine PULSRUN ruft dann abwechselnd PULSX bzw. PULSY und DEVELOP auf, um die eingegebene (Abs. III.2 und III.3) Puls - und Wartezeit - Kombination zu bearbeiten. In DEVELOP wird aus dem derzeitigen Dichte Vektor der Differenz - Dichtevektor gebildet (Gl. II.80), die Entwicklung nach Gl. II.86 durchgeführt und schließlich der Dichte - Vektor für die nachfolgende Pulsoperation regeneriert. Der Rotations - Superoperator $\mathbf{P}$ als Funktion von Flipwinkel α_x bzw. α_y wird in FLIPX, aufgerufen von PULSX, bzw. in FLIPY, aufgerufen von PULSY, im Hilbert - Raum aufgestellt und in den Liouville - Raum transformiert.

1.5 Gestalt - und Spektral - Vektor

Die Unteroutine FPLUS generiert den Projektionsoperator F_+ in der Spin - Produktbasis. Dieser wird dann in VECTOR mit dem Eigenvektor $\mathbf{V}$ von links multipliziert und somit zum Vektor $\mathbf{A}$ (Gl. II.93) umgeschrieben.

Der Gestalt-Vektor $\mathbf{B}$ wird auch hier aus dem, zur Detektion bzw. Evolution bereitgestellten, Dichte-Vektor durch Multiplikation mit dem Eigenvektor $\mathbf{V}^{-1}$ berechnet (Gl. II.93 bzw. II.98). Die Elemente der Diagonalmatrix $\mathbf{A}$ werden in VECTOR zunächst als Vorspektral-Vektor definiert und erst beim Ausrechnen einzelner Spektralkpunkte zum Spektral-Vektor umgewandelt (Abs. III.2 und III.3). In dieser Routine VECTOR kann auch der Operator $\mathbf{P}'$ nach Gl. II.97 zusammengestellt werden, falls ein 2D-Spektrum zu berechnen ist (Abs. III.3).

2. Programm SPICER

2.1 Präparationspulssequenz

Auf der Basis des Pulsschemas für die 1D-Spektroskopie (Abb. 1. a) wird die Präparationspulssequenz einschließlich des DANTE-Pulszugs in Abb. 2 konkret wiedergegeben. Alle einzelnen Pulse in Abb. 2 haben identische Pulsstärke und Phase und gleichen Einfluß auf alle Linien: der Einzelpuls selbst wirkt also nicht selektiv. Erst mit Vollendung von n_d identischen Pulsen mit konstantem Abstand t_d kann man die kontrollierbare Selektion erzielen. Drei Parameter charakterisieren diesen Pulszug [11]: der Abstand t_d zwischen Einzelpulsen ist aus der Verschiebungsfrequenz ν_{irr} der zu selektierenden Linie im rotierenden Koordinatensystem zu berechnen.

$$t_d = \frac{1}{|\nu_{irr}|} \quad \text{III.1}$$

wobei die Einheiten von t_d und ν_{irr} jeweils in Sekunde und Hertz definiert sind. Die Anzahl der Einzelpulse n_d und der Einzelpulswinkel α_d sind voneinander unabhängig variierbar.

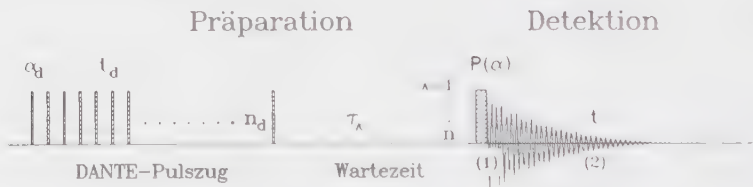


Abb. 2. Pulsschema für SPI-Experimente. Die eingegebene Pulssequenz wird in SANDYS bearbeitet; PULSX und DEVELOP führen abwechselnd n_d mal die α_d -Puls- und t_d -Entwicklungs-Operation durch und nach der t_x -Entwicklung und α -Pulsoperation beim x -ten Experiment wird der Differenz-Dichtevektor zum Zeitpunkt (1) zur Berechnung des Spektrums s_x bereitgestellt.

Der kumulative Rotationseffekt des DANTE – Pulszugs auf der Linie ν_{irr} betrüge exakt $n_d \times \alpha_d$ – Grad, wenn die dynamischen Prozesse innerhalb der Gesamtzeitspanne $n_d \times t_d$ nicht stattfänden. Die Anzahl n_d bestimmt auch die Linienselektivität, die als Basislinienbreite $\Delta \nu_{\text{irr}}$ des Anregungsspektrums definierbar ist

$$\Delta \nu_{\text{irr}} = \frac{|\nu_{\text{irr}}|}{n_d} = \frac{1}{n_d t_d}, \quad \text{III.2}$$

wobei das Anregungsspektrum die Fourier – Transformierte des DANTE – Pulszugs ist. Das Anregungsmaximum erscheint nicht nur bei ν_{irr} sondern auch bei allen 'Offsets', $0, \pm \nu_{\text{irr}}, \pm 2\nu_{\text{irr}}, \dots$, mit gleicher Intensität. Ist eine zweite Linie gleichzeitig anzuregen, so kann dies durch das Hinzufügen eines zweiten DANTE – Pulszugs zu dem ersten durchgeführt werden, wobei alle 6 Parameter voneinander unabhängig bestimmt werden können.

2.2 Iterationsverfahren

Modifizierter Spiral – Algorithmus. Ein experimentelles Spektrum, bestehend aus n Intensitätspunkten s_i gemessen an n Frequenzpunkten ν_i ($\nu = \omega/2\pi$), kann als ein konstanter Vektor $\mathbf{s}(\nu)$ im n – dimensionalen Datenraum beschrieben werden. Für einen $\mathbf{s}(\nu)$ existiert ein theoretisches Spektrum $\hat{\mathbf{s}}(\nu)$, das andererseits als Funktion eines Parametervektors $\mathbf{p}$ an n Frequenzpunkten ν_i berechnet werden kann

$$\hat{\mathbf{s}} = \mathbf{f}(\mathbf{p}), \quad \text{III.3}$$

wobei die m Elemente p_k von $\mathbf{p}$ einen m – dimensionalen Parameterraum bilden. Die Aufgabe eines Iterationsverfahrens ist, den Parametervektor $\mathbf{p}$ so

lange zu optimieren, bis die Summe der Fehlerquadrate Φ ,

$$\Phi = (\mathbf{s} - \hat{\mathbf{s}})^T (\mathbf{s} - \hat{\mathbf{s}}), \quad \text{III.4}$$

ein Minimum erreicht. Für diesen Zweck wurde der modifizierte Spiral-Algorithmus [37] nach Stephenson und Binsch [9] im Programm eingesetzt, wobei die $n \times m$ Elemente der Jacobi-Matrix J definiert sind durch

$$J_{ik} = \partial \hat{s}_i / \partial p_k \quad \text{III.5}$$

und die Hess'sche-Matrix H gegeben ist durch

$$H = J^T J. \quad \text{III.6}$$

Serienspektren von SPI-Experiment. Von einem Experiment in Abb. 2 erhält man n' Einzelspektren $\mathbf{s}_x$ mit zunehmender Wartezeit τ_x und es existieren die dazugehörigen Modellspektren $\hat{\mathbf{s}}_x$,

$$\hat{\mathbf{s}}_x = \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{p}_x, \tau_x) \quad \text{III.7}$$

wobei $\mathbf{p}_x$ gegeben ist durch

$$\mathbf{p}_x = (\nu_A, \nu_B, J_{AB}, k, r, r^*, \varphi, b, b')_x. \quad \text{III.8}$$

Der Parametersatz enthält also die statischen (ν_A, ν_B, J_{AB}) , dynamischen (k, r, r^*) und basislinienbestimmenden (φ, b, b') Parameter. Die ersten 6 Parameter müssen prinzipiell für alle Einzelspektren konstant sein, während die Basislinien-Parameter, Phase (φ) , Basislinienhöhe (b) und Basislinien-

neigung (b'), bei jedem Spektrum abweichen können. Trotz dieser zwingenden Bedingungen kann ein Optimierungsversuch mit dem Spiral-Algorithmus bei einem SPI-Experiment n' verschiedene Parametersätze liefern, wenn n' Einzelspektren individuell analysiert werden. Die statischen und dynamischen Parameter müssen folglich für alle Einzelspektren gemeinsam variiert werden und dies ist nur dann möglich, wenn man einen Gesamtvektor $\mathbf{S}$ aus n' Teilspektren $\mathbf{s}_x$ und $\hat{\mathbf{S}}$ aus $\hat{\mathbf{s}}_x$ im $n \times n_x$ -dimensionalen Datenraum konstruiert :

$$\begin{aligned}\mathbf{S} &= (\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_x, \dots, \mathbf{s}_{n'}), \\ \hat{\mathbf{S}} &= (\hat{\mathbf{s}}_1, \hat{\mathbf{s}}_2, \dots, \hat{\mathbf{s}}_x, \dots, \hat{\mathbf{s}}_{n'}).\end{aligned}\quad \text{III.9}$$

Die gesamten Summe der Fehlerquadrate ist gegeben durch

$$\Phi' = (\mathbf{S} - \hat{\mathbf{S}})^T (\mathbf{S} - \hat{\mathbf{S}}).\quad \text{III.10}$$

Der Parametervektor muß dementsprechend neu formuliert werden gemäß

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= (\mathbf{p}^0, \mathbf{p}_1^b, \mathbf{p}_2^b, \dots, \mathbf{p}_x^b, \dots, \mathbf{p}_{n'}^b), \\ \text{mit } \mathbf{p}^0 &= (v_A, v_B, J_{AB}, k, r, r^*), \\ \mathbf{p}_x^b &= (\varphi, b, b').\end{aligned}\quad \text{III.11}$$

Das Gesamtspektrum $\hat{\mathbf{S}}$ ist beschreibbar durch

$$\hat{\mathbf{S}} = f\{\mathbf{p}^0, (\mathbf{p}_1^b, \tau_1), (\mathbf{p}_2^b, \tau_2), \dots, (\mathbf{p}_x^b, \tau_x), \dots, (\mathbf{p}_{n'}^b, \tau_{n'})\}, \quad \text{III.12}$$

wobei die Dimension des Parameterraums auf $3n' + 6$ erweitert wird. Folglich ist $\mathcal{J}$ gegeben mit den Elementen

$$J_{i',k'} = \partial \hat{S}_{i'} / \partial p_{k'} , \quad \text{III.13}$$

mit $i' = 1, 2, \dots, nn'$

und H wird aus J durch Gl. III.6 berechnet. Die unmittelbare Folge dieses Konzepts der 'Parallelanalyse' ist aber, daß man außer dem n' -fachen Speicherbedarf für S und $\hat{S}$ vor allem $(nn') \times (3n' + 6)$ Elemente der Jacobi-Matrix berechnen und speichern muß. Bei einem Experiment, z.B. mit 10 Teilspektren mit jeweils 1000 Spektralkunkten, wird die Zahl der Elemente $J_{i',k'}$ 360000, die im wesentlichen von den n' Basislinienparametersätzen herrühren. Für die Optimierung wichtigster Informationen, speziell der statischen und dynamischen Parameter, läßt sich aber dieses enorme Speicherproblem in einfacher Weise lösen. Wie Gl. III.9 und III.12 andeuten, gilt der Parametervektor p^0 für alle n' Teilspektren bzw. für das Gesamtspektrum, während ein κ -ter Parametervektor p_{κ}^b nur auf das κ -te Teilspektrum bewirkt. Für J und H führt dies zu der Auswahlregel,

$$J_{i',k'}(x,0) = \partial \hat{S}_{i'}(x) / \partial p_{k'}^0 \neq 0, \quad \text{III.14}$$

$$J_{i',k'}(x,\lambda) = \partial \hat{S}_{i'}(x) / \partial p_{k'}^b(\lambda) \neq 0, \text{ für } \kappa = \lambda, \quad \text{III.15}$$

$$= 0, \text{ für } \kappa \neq \lambda. \quad \text{III.16}$$

Mit Hilfe dieser Auswahlregel werden im Programm SPICER nur die Elemente aus Gl. III.14 und III.15 explizit berechnet und gespeichert. Bei dem genannten Beispiel von 10 Teilspektren kann somit die Zahl der Elemente von J auf 90000 reduziert werden. Die Güte der Anpassung wird durch einen R -Faktor (%) wiedergegeben, der definiert ist durch

$$R = 100 \{ (S - \hat{S})^T (S - \hat{S}) / (\hat{S}^T \hat{S}) \}^{1/2}. \quad \text{III.17}$$

2.3 Programmablauf

Die Struktur des Hauptprogramms SPICER ist, wie in Anhang I wiedergegeben, ähnlich der des Programms DNMR5 [38], bei dem der Spiral – Algorithmus für die stationäre Linienformanalyse erprobt wurde. Die Spektrumablese – Routine TAPEIN und die Iterationsroutine SPIRAL wurden zunächst aus DNMR5 in FORTRAN V umgeschrieben und SPIRAL wurde zusätzlich für die Parallelanalyse modifiziert.

Die erste Masterroutine INITIAL ruft die Eingaberoutine, SYSDEF, PULSIN, TAPEIN, den Pulssequenzgenerator DANTE und die Parametrisierungsroutine PAR auf. In SYSDEF werden die statischen, dynamischen und auch die Steuer – Parameter für den weiteren Ablauf des Programms eingegeben, während die gesamte Pulsreihenfolge und die spektralen Parameter für die Bearbeitung und Ausgabe der gemessenen und berechneten Spektren in PULSIN eingegeben werden. DANTE berechnet den Zeitabstand t_d aus der zuvor eingegebenen 'Störfrequenz' ν_{irr} und erstellt den DANTE – Pulszug mit dem Einzelpulswinkel α_d und der Zahl der Einzelpulse n_d . PAR selektiert die zu optimierenden Parameter und erzeugt somit den Parametervektor für die Iteration in SPIRAL. Die Optimierungsgrenzwerte der Parameter werden auch in dieser Routine eingegeben. Das Eingabeschema ist in Anhang II genau erläutert. Die experimentellen Spektren, gemessen und digitalisiert am Varian XL – 100/VDM 620 L – 100 Spektrometer – Computersystem (Kap. IV), wurden über Magnetbänder auf das LRZ – Rechnersystem übertragen. Die binären Datensätze werden dann von CONVERT und CHARD aufgerufen, von TAPEIN abgelesen und in kodierte Form umgewandelt (hierfür die Beschreibung in [38]). TAPEIN schneidet die kodierten Spektren nach eingegebenen spektralen Parametern zurecht und bildet ein Gesamtspektrum –

Vektor. Das gemessene Spektrum kann auch in dieser Routine ausgeplottet werden.

Die Iterationsmasteroutine SPIRAL initiiert und kontrolliert den gesamten Ablauf des Optimierungsvorgangs, wobei die Routine ZEIT den Rechenzeitbedarf bei jedem Schritt dokumentiert. COMPUT ruft zunächst PARSET, die den eingegebenen Anfangsparametersatz an SANDYS übergibt und berechnet den Fehlerquadrate und den Gradienten - Vektor. Bei jedem weiteren Iterationsschritt berechnet SPECIAL das theoretische Spektrum mit Gestalt - und Vorspektral - Vektor aus SANDYS und die Jacobi - und Hess' sche Matrix. PARSET setzt stets den aktuellen Parametersatz ein und ruft erneut SANDYS, um das verbesserte Spektrum berechnen zu können. Die Routine JORGAU und JACOBI bilden die Inverse bzw. Pseudoinverse der Hess'schen Matrix und SPIRAL vergleicht den derzeitigen Fehlerwert mit dem eingegebenen Konvergenzkriterium. In einem gesamten Iterationsablauf werden die parameterunabhängigen Indizierungsroutinen BASIS und BLOCOUT und die Matrixerzeugerroutinen EXMAT, RANDOM und DIPOLE in SANDYS nur ein einziges Mal aufgerufen und die in COMMON BLOCK gespeicherten Matrizen können mit den variablen Parametern so oft wie notwendig bearbeitet werden (Abs. 1.2). Wenn lediglich ein theoretisches Spektrum mit den gegebenen Parametern zu berechnen ist, so ruft SPIRAL direkt SANDYS auf und die weiteren Spektrumablese - und Iterations - Routinen werden unterdrückt.

Nach dem Abschluß der Iteration berechnet die Routine STATIS, aufgerufen von der Masteroutine FINAL, die minimierten Fehlerwerte und Korrelationsgrade aller optimierten Parameter und veranlaßt die Ausgabe der statistischen Informationen. In SPECT werden die entgültigen Spektren mit den optimierten Parametern berechnet und ausgeplottet.

3. Programm MP2DNMR

3.1 Präparationspulssequenz

Die Erweiterung der Spektroskopie auf die zweite Dimension bietet die Möglichkeit, nicht nur die erfaßbare Informationsmenge zu steigern, sondern auch die Informationsqualität zu verbessern. Welche Art bzw. welche Aspekte der Information aus einem 2D-Spektrum gewonnen werden können, wird dabei im wesentlichen durch die Gestaltung der Präparationspulssequenz von Abb. 1. b bestimmt. Die einfachste Methode dieser Art, etwa die Kombination von einem einzigen Präparationspuls und einem Beobachtungspuls mit oder ohne Phasenverschiebung, bildet die Grundlage der sog. Korrelations-Spektroskopie und deren Varianten, die hauptsächlich in der Untersuchung statischer NMR-Parameter, wie chemischer Verschiebungen und Kopplungskonstanten, Anwendung findet. Präpariert man dagegen das Spinsystem durch mehr als einen RF-Puls mit Zwischenwartezeit, so wird die gesamte Information über die dynamischen Prozesse im allgemeinen auf alle existierenden Kohärenzen verteilt. Im Falle eines AB-Spinsystems gibt es insgesamt vier 1-Quanten (EQ)-, eine 0-Quanten (NQ)- und eine 2-Quanten (DQ)-Kohärenz und jede einzelne Kohärenz bringt die verschiedenen Aspekte der Prozesse mit sich. Mit einer in geeigneter Weise zusammengesetzten Präparationspulssequenz (Kap. IV) kann man daher die vorhandene Information anhand der EQ-, NQ- und DQ-Kohärenzen *erschöpfend* aus dem Spektrum herausholen. Dies kann gerade die allgemeine Beschreibung des Nichtgleichgewichtszustands im Programm SANDYS realisieren. Auf der Basis von SANDYS ist das Programm MP2DNMR geschrieben, wobei die Präparationsperiode gemäß dem jeweiligen Zweck beliebig gestaltet werden kann.

3.2 Darstellung des 2D – Spektrums

Die unmittelbare Folge der Entwicklung der 2D – Spektroskopie ist, daß die Liniengestalt einzelner Signale, als Funktion zweier unabhängiger Frequenzvariablen ν_1 und ν_2 , nicht durch die einfachen Begriffe der 1D – Spektroskopie interpretiert werden kann. Mathematisch am einfachsten und physikalisch ohne jeglichen Informationsverlust ist das Spektrum $S(\nu_1, \nu_2)$ ($\nu = \omega/2\pi$) in den reellen Teil, $S^r(\nu_1, \nu_2)$, und in den imaginären Teil, $S^i(\nu_1, \nu_2)$, zerlegt darzustellen :

$$S^r(\nu_1, \nu_2) = \text{Re}\{S(\nu_1, \nu_2)\}, \quad S^i(\nu_1, \nu_2) = \text{Im}\{S(\nu_1, \nu_2)\}. \quad \text{III.18}$$

Von einer *reinen* Absorptions – und Dispersions – Form über den *gesamten* Spektralbereich kann man dabei nicht mehr sprechen. Verzichtet man jedoch auf einen Teil der Information, wie z.B. über die Beziehung der Phasen einzelner Signale, so ist es möglich, das Spektrum im Absolut – Modus, $S^{\text{abs}}(\nu_1, \nu_2)$, oder im Leistungs – Modus, $S^{\text{ltg}}(\nu_1, \nu_2)$, zu präsentieren.

$$S^{\text{abs}}(\nu_1, \nu_2) = [\{S^r(\nu_1, \nu_2)\}^2 + \{S^i(\nu_1, \nu_2)\}^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{III.19}$$

$$S^{\text{ltg}}(\nu_1, \nu_2) = [\{S^r(\nu_1, \nu_2)\}^2 + \{S^i(\nu_1, \nu_2)\}^2] \quad \text{III.20}$$

Die einzelnen Signale in dieser Darstellung machen dann Aussagen über die Mengenverhältnisse der zugehörigen Kohärenzen. Die dabei vorlorene Phaseninformation kann man auch besser mit einer anderen Darstellung gewinnen. Dazu ist es sinnvoll, das Spektrum $S(\nu_1, \nu_2)$ anhand der zwei Vektor – Komponenten $\mathbf{F}_1$ und $\mathbf{F}_2$ bezüglich der f_1 – und f_2 – Domänen zu formulieren,

$$S(\nu_1, \nu_2) = S(\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2) = \mathbf{A}^T \{ \mathbf{F}_2(\nu_2) \otimes \mathbf{F}_1(\nu_1) \} \quad \text{III.21}$$

wobei $\mathbf{F}_1$ und $\mathbf{F}_2$ definiert sind durch

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_1(\nu_1) &= \mathbf{P}'(\alpha) \{ \mathbf{Q}(\nu_1) \otimes \mathbf{B} \}, \\ \mathbf{F}_2(\nu_2) &= \mathbf{Q}(\nu_2). \end{aligned} \quad \text{III.22}$$

Dann hat man die Möglichkeit, den reellen ($\mathbf{F}^r$) oder imaginären ($\mathbf{F}^i$) Teil der einzelnen Komponenten zu wählen und zum Spektrum S zu kombinieren :

$$\begin{aligned} S^{rr} &= S(\mathbf{F}_1^r, \mathbf{F}_2^r), & S^{ii} &= S(\mathbf{F}_1^i, \mathbf{F}_2^i), \\ S^{ri} &= S(\mathbf{F}_1^r, \mathbf{F}_2^i), & S^{ir} &= S(\mathbf{F}_1^i, \mathbf{F}_2^r). \end{aligned} \quad \text{III.23}$$

Ob und welche der genannten Formen in Gl. III.23 ein 'Reinphasen' - Spektrum, d.h. eine reine Absorptions - oder Dispersions - Form, zumindest in einem Teilbereich des gesamten Spektrums, oder ein 'Mischphasen' - Spektrum [30] liefert, hängt wiederum von der Zusammensetzung der Präparationspulssequenz und deren Phasenverhältnis zum Beobachtungspuls ab, weswegen man darüber keine allgemeine Aussage machen kann.

3.3 Programmablauf

Wie in Anhang II wiedergegeben, erfolgt die Eingabe der statischen und dynamischen Parameter sowie der Kontroll - Parameter in SYSDEF, während in PULSIN die Pulse $\mathbf{P}(\alpha_x)$, $\mathbf{P}(\alpha_y)$ und die Wartezeit zwischen den Pulsen mit beliebiger Zusammensetzung eingegeben werden kann. Die spektralen Parameter, die Spektralbreite und die Auflösung in beiden f_1 -

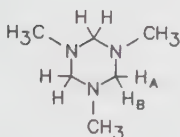
und f_2 - Domänen, werden auch in dieser Routine voneinander unabhängig eingegeben. SANDYS berechnet nach dem Pulsschema den Gestalt - Vektor **B** zum Zeitpunkt (1) (Abb. 1. b), den Vorspektral - Vektor **Q** und den Beobachtungspulsoperator **P'**(α) und stellt sie zur Berechnung des 2D - Spektrums (Gl. II.104) bereit. In SPECT wird dann das komplexe 2D - Spektrum explizit berechnet. PLOT2D plottet die gewählte Form (Gl. III.18-III.20 und III.23), entweder in dreidimensionaler Darstellung (Perspektiv - Bild) oder in zweidimensionaler Form (Kontur - Bild), und PLOTPJ projiziert das absolute Spektrum auf die f_1 - und f_2 - Achse.

IV. DURCHFÜHRUNG UND ANALYSE DER MESSUNGEN

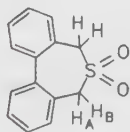
1. Modellsysteme

1.1 Austauschende AB – Systeme

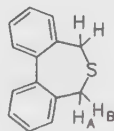
Die in Kap. II dargestellte allgemeine Theorie des Nichtgleichgewichts-
zustands wurde an den ^1H -NMR-Signalen dreier Verbindungen getestet,
bei denen die austauschenden AB-Systeme unterschiedliche Verhältnisse der
relativen chemischen Verschiebung zur Kopplungskonstante aufweisen:
Hexahydro-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazin (I), 3,4-5,6-Dibenzo-2,7-
dihydrothiepin-1-dioxid (II) und 3,4-5,6-Dibenzo-2,7-dihydrothiepin
(III).



I



II



III

Bei niedriger Temperatur besitzen die geminalen Methylenprotonen A und B
verschiedene magnetische Umgebungen. Die Umwandlung der Konformeren
ineinander verursacht einen wechselseitigen Austauscheffekt der AB-
Quartett-Signale, die mit steigender Temperatur zu einem einzigen A_2 -
Signal koaleszieren. Bei Verbindung I handelt es sich um das Gleichgewicht
zwischen den beiden Sesselkonformationen [39-42], bei den Thiepinen II und
III [43-46] um den Übergang zwischen den beiden möglichen Enantiomeren.

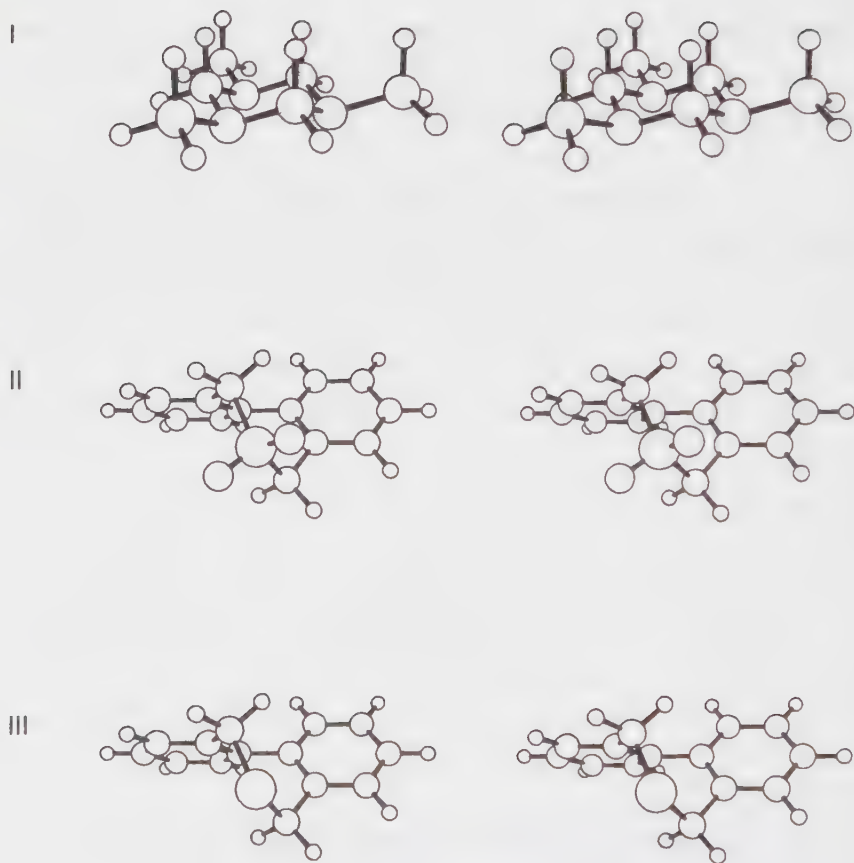


Abb. 3. Räumliche Struktur von I, II und III

Bei näherer Betrachtung des Moleküls I (Abb. 3) erwartet man aber zwei verschiedene Konformationsumwandlungen ; einerseits die Inversion an den N-Atomen, andererseits die Ringinversion des Cyclohexansystems. In der Tat beobachteten und untersuchten Bushweller und Mitarbeiter [41] das ABC_2D_2 -Spinsystem durch Einfrieren der Stickstoffinversion bei $-144\text{ }^{\circ}\text{C}$, das aufgrund der sehr schnellen N-Inversion bei $-59\text{ }^{\circ}\text{C}$ in ein AB-System übergeht, welches seinerseits bei Veränderung der Temperatur eine austauschbedingte Linienverbreiterung zeigt. Gutowsky und Temussi [40] studierten eingehend diese Ringinversion im Temperaturbereich von -26 bis $42\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei dieser Temperatur, verläuft die N-Inversion wesentlich schneller als die Ringinversion, so daß man annehmen kann, daß alle N-ständigen Methylgruppen stets die stabileren äquatorialen Positionen einnehmen. Die N-Inversion findet dabei, nach der Interpretation von Gutowsky und Temussi, entweder synchron mit oder unmittelbar nach der langsameren Ringinversion statt.

Das 1,3-Cycloheptadiensystem in Verbindung II und III besitzt dagegen eine verdrehte Konformation. Somit werden die Methylenprotonen diastereotop, wodurch die AB-Quartett-Signale entstehen. Die Arbeitsgruppe Mislow [45] untersuchte eine Reihe von ein- und zweifachverbrückten Biphenylen und kam zu dem Ergebnis, daß die konformative Stabilität der Biphenyle mit steigendem Torsionswinkel zwischen den beiden Benzolringebenen zunimmt. Dieser Befund führt zur Schlußfolgerung, daß die Umwandlung ins andere Enantiomer über einen Übergangszustand verläuft, der sich durch eine koplanare Anordnung des Biphenylsystems auszeichnet [46]. Die statischen NMR-Parameter der Methylenprotonen von I, II und III sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die angegebenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der AB – Systeme sind Resultate der iterativen Analyse von Spektren, die bei einer so tiefen Temperatur gemessen wurden, daß der Austauscheffekt mit Sicherheit vernachlässigt werden konnte. Dabei wurde die Linienverbreiterung als ein reiner Inhomogenitätseffekt (T_2^{eff} in [8]) angenommen. Vergleicht man die AB – Zentren mit der Position der entsprechenden A_2 – Signale bei extrem schnellem Austausch, so ist leicht festzustellen, daß die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen bei I und III mit der Temperatur zu höherem Feld wandern.

Tab. 1. Statische NMR – Parameter der Methylenprotonen von I, II und III

		I	II	III
		23.0 % ^{c)} in Aceton – d ₆	10.7 % ^{c)} in Pyridin – d ₅	10.7 % ^{c)} in Pyridin – d ₅
AB	$\nu_A(\text{Hz})^{\text{a)}}$	356.56	451.27	354.18
	$\nu_B(\text{Hz})^{\text{a)}}$	258.99	415.95	341.38
	AB – Zentr. (Hz) ^{a)}	307.78	433.61	347.78
	$J_{AB}(\text{Hz})$	10.02	13.70	12.59
	$\Delta\nu_{AB}/J_{AB}$	9.74	2.58	1.02
	$T_2^{\text{eff}}(\text{sec})^{\text{b)}}$	0.151	0.165	0.211
	Temp. (°C)	-61.0	+19.6	-15.5
A_2	$\nu_{A_2}(\text{Hz})^{\text{a)}}$	310.70	410.50	341.55
	Temp. (°C)	+30.0	+97.1	+62.9

a) bei 100.1 MHz bezogen auf das interne TMS – Signal

b) Die Breite der Linien auf halber Höhe ist identisch mit $(\pi T_2^{\text{eff}})^{-1}$.

c) Gewichtsprozent

Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen, ν_A und ν_B , wurde in der Literatur nicht eindeutig geklärt. Bezüglich Verbindung I spekulierten Gutowsky und Temussi, daß das geringfügig breitere ν_A -Quartett bei tieferem Feld wahrscheinlich zu den äquatorialen Protonen H_e gehört [40], da die Kopplungskonstante $^4J_{H_e H_e}$ aufgrund der W-Anordnung [47] der $H_e - C - N - C - H_e$ -Kette einen größeren Wert annehmen kann, als die der axialen Protonen, $^4J_{H_a H_a}$ [48].

Ein ähnlicher Unterschied in der Liniengestalt war in dieser Arbeit bei dem AB-Teil von II zu beobachten. Das ν_A -Dublett bei tieferem Feld zeigte eine Schulterstruktur, während das ν_B -Dublett bei höherem Feld eine normale Lorentz-Form aufwies. Die Modellbetrachtung von II und III weist darauf hin, daß das Methylenproton in der *gauche*-Stellung (H_g) bezüglich des *ortho*-Protons am Benzolring (H_o) wegen der besseren π -Beteiligungsmöglichkeit über eine größere Kopplungskonstante $^4J_{H_g H_o}$ verfügen kann als das Methylenproton in der *cis*-Stellung (H_c) zu H_o . Die 'Schulter' bei tieferem Feld ist aufgrund dieser Überlegung auf die Fernkopplung zwischen H_g und H_o zurückzuführen, was zwangsläufig dazu führt, ν_A zu H_g und ν_B bei höherem Feld zu H_c zuzuordnen.

In Bezug auf die Relaxation kann man bei allen Verbindungen, sofern sie in verdünnter Lösung vorliegen, annehmen, daß neben dem fluktuierenden Umgebungsmagnetfeld die gegenseitige Wechselwirkung zwischen den geminalen Spins A und B eine maßgebende Ursache der Relaxation von AB-Signalen ist. Die Tatsache, daß keine eindeutige Kopplung der Methylenprotonen zu den ^{14}N -Kernen bei I zu beobachten war, spricht auch dafür, daß der eventuelle Einfluß des elektrischen Quadrupolmoments auf das relevante AB-System vernachlässigt werden kann.

1.2 Stationäre Linienformanalyse

Wie in Abs. 1.1 erwähnt, zeichnen sich die gegebenen AB-Systeme durch unterschiedliche Verhältnisse der relativen chemischen Verschiebung zur Kopplungskonstante und unterschiedliche Aktivierungsbarrieren aus. Der intramolekulare Platzwechselvorgang selbst beruht bei I auf der Inversion eines Konformers zum anderen gleichwertigen Konformer, während bei II und III zwei Enantiomere an dem Austausch beteiligt sind. Die iterative Analyse der stationären AB-Austauschspektren konnte jedoch für alle drei Systeme auf gleiche Weise, unabhängig von solchen Unterschieden, durchgeführt werden.

Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten im mittlereren Austauschbereich erfolgte mit dem DNMR5-Programm, das in dieser Arbeit für die Berücksichtigung der Phasenverzerrung leicht modifiziert wurde. Da die ursprüngliche Version von DNMR5 nur die Höhe und die Neigung der Basislinien in die Analyse einbeziehen konnte, während im Programm SPICER drei Parameter (Gl. III.8) die Basislinie beeinflussen, war diese zusätzliche Phasenkorrektur notwendig, um die mögliche Verfälschung der Geschwindigkeitskonstanten zu vermeiden. Auch wenn solche Verfälschungen in der ursprünglichen DNMR5-Version zugunsten von niedrigeren mathematischen Fehlerwerten oft verborgen blieben, war eine möglichst *konsistente* Rahmenbedingung für die Beurteilung der dynamischen Parameter, die teils mit der *stationären* und teils mit der *nichtstationären* (Abs. 2) Methode gewonnen wurden, ebenso wichtig, wie die Effizienz des für die Spektrenanalyse verwendeten Iterationsalgorithmus.

Der erste Schritt der stationären Linienformanalyse mit dem

DNMR5 – Programm war die Analyse der Tieftstemperaturspektren, bei denen die Austauschrate gleich Null gesetzt wurde. Der Zweck dieser ersten Kalkulation war neben der Ermittlung der statischen Parameter die genaue Untersuchung der Einwirkung von Feldinhomogenitäten auf die Basislinienbreite. Die so gewonnenen T_2^{eff} (Tab. 1) wurden dann stets als fixierte Werte für die nachfolgende Analyse der Spektren bei höherer Temperatur eingegeben.

Die Güte der DNMR5 – Analyse bzw. die Gewinnung der *richtigen* Austauschgeschwindigkeitskonstante ist im allgemeinen auch von der realistischen Schätzung der vorzugebenden statischen Parameter abhängig. Trotz der automatisierten Iterationsverfahren im DNMR5 – Programm bleibt eine solche Einschätzung der Startparameter oft sehr problematisch, vor allem dann, wenn die Verschiebungen selbst von der Temperatur abhängig sind. Bei den AB – Systemen können jedoch die Verschiebungen und Kopplungen sehr einfach im voraus berechnet werden, vorausgesetzt, daß die vier Linienpositionen des Quartetts eindeutig abzulesen sind.

Die Startparameter für die Verschiebungen und Kopplungen im Bereich des langsameren Austausches wurden in dieser Weise berechnet und in der Iteration als Startwerte verwendet. Bei dem AB – Quartett von I zeigte die Analyse in diesem Bereich keine nennenswerte Änderung der chemischen Verschiebungen mit der Temperatur, während bei II und III eine lineare Temperaturabhängigkeit beobachtet wurde. Sie betrug bei II etwa $-0.404 \text{ Hz/}^\circ\text{C}$ für ν_A und $-0.178 \text{ Hz/}^\circ\text{C}$ für ν_B im Temperaturbereich von $+19.6$ bis $+63.0 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei III [44] $-0.046 \text{ Hz/}^\circ\text{C}$ für ν_A und $-0.119 \text{ Hz/}^\circ\text{C}$ für ν_B im Bereich von -15.5 bis $+21.0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dieser Befund war dann die Grundlage für die Startwertberechnung der Verschiebungen im Bereich des schnelleren Austausches, in dem das AB-Quartett seine ursprüngliche Gestalt verloren hat. Um die Temperaturabhängigkeit so exakt wie möglich zu berücksichtigen, wurden die Verschiebungen auch in diesem Bereich als variabel behandelt, solange die resultierenden Fehlerwerte in physikalisch akzeptablen Grenzen blieben. Die Richtigkeit dieses Vorgehens wurde durch die genügend kleine Korrelation zwischen den iterierten Parametern nachgewiesen. Als Startwert der Kopplungskonstanten im schnelleren Austauschbereich wurden die arithmetischen Mittelwerte aus den ersten drei Analysen im langsameren Austauschbereich verwendet.

Die Resultate der gesamten Linienformanalyse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die optimierten Austauschgeschwindigkeitskonstanten k und ihre Standardabweichungen zeigen, daß die stationäre Methode keine brauchbaren Resultate liefert, wenn die Linienverbreiterung von Magnetfeldinhomogenitäten dominiert wird. Deswegen wurden aus dieser Analyse in Tab. 2 nur jene Spektren ausgewählt (Abb. 4), deren Form hauptsächlich durch Austausch gestaltet war ($k > (\pi T_2^{\text{eff}})^{-1}$), und für die Diskussion über die Aktivierungsbarriere (Abs. 3) herangezogen.

Tab. 2. Iterativ ermittelte statische Parameter und Austauschgeschwindigkeitskonstanten. Die Angaben mit Standardabweichung (in Klammern) sind die iterativ optimierten, die anderen sind fixiert eingegebene Werte.

	Nr.	Temp.(°C)	$\nu_A(\text{Hz})$	$\nu_B(\text{Hz})$	$J_{AB}(\text{Hz})$	$k(\text{sec}^{-1})$
I	(1)	-61.0(.6)	356.56(.02)	258.99(.02)	10.02(.02)	0.0
	(2)	-55.1(.3)	357.08(.01)	259.89(.01)	10.00(.02)	0.846(.075)
	(3)	-45.2(.2)	356.78(.01)	260.50(.01)	10.00(.02)	1.267(.072)
	(4)	-35.9(.1)	356.43(.01)	260.93(.01)	10.01	2.442(.070)
	(5)*	-26.0(.4)	356.09(.02)	261.65(.02)	10.01	8.391(.092)
	(6)*	-16.3(.3)	356.26(.12)	262.41(.12)	10.01	33.60(.71)
	(7)*	-6.5(.7)	356.30	260.30	10.01	127.5(0.8)
	(8)*	5.6(.4)	359.40	263.00	10.01	358.3(4.8)
	(9)*	14.5(1.0)	357.40	261.60	10.01	760.7(5.9)
II	(1)	19.6(.4)	451.27(.01)	415.95(.01)	13.70(.01)	0.0
	(2)	29.8(.1)	446.32(.01)	413.55(.01)	13.71(.01)	0.960(.059)
	(3)	35.4(.1)	444.04(.01)	412.58(.01)	13.69(.01)	0.474(.044)
	(4)	41.3(.1)	441.59(.01)	411.39(.01)	13.70	1.436(.047)
	(5)	52.2(.1)	437.61(.01)	409.69(.01)	13.70	2.531(.041)
	(6)*	63.0(.2)	433.75(.01)	408.21(.01)	13.70	6.693(.051)
	(7)*	72.4(.7)	428.88(.01)	406.10(.01)	13.70	18.57(.04)
	(8)*	80.5(1.0)	425.73(.01)	405.09(.01)	13.70	38.17(.11)
	(9)*	87.7(.4)	423.04(.03)	404.28(.03)	13.70	68.22(.45)
	(10)*	97.1(.1)	419.00	402.00	13.70	218.8(3.1)
III	(1)	-15.5(.3)	354.18(.02)	341.38(.02)	12.59(.03)	0.0
	(2)	-8.9(.1)	353.49(.02)	340.18(.02)	12.56(.02)	0.007(.068)
	(3)	0.0(.7)	353.36(.01)	339.47(.01)	12.48(.02)	0.330(.053)
	(4)	6.7(.4)	353.03(.01)	338.51(.01)	12.54	2.056(.052)
	(5)*	14.4(.3)	352.59(.01)	337.51(.01)	12.54	4.877(.046)
	(6)*	21.0(.1)	352.50(.01)	337.04(.01)	12.54	9.805(.050)
	(7)*	29.8(.1)	352.39(.01)	335.92(.01)	12.54	31.15(.16)
	(8)*	35.4(.1)	351.50(.01)	335.65(.01)	12.54	43.10(.11)
	(9)*	41.3(.1)	351.20	335.00	12.54	62.38(.43)
	(10)*	52.2(.1)	350.80	333.70	12.54	191.2(0.9)

* Die (k, T) -Sätze dieser Analyse wurden für die Interpretation von Aktivierungsbarrieren (Abs. 3) verwendet.

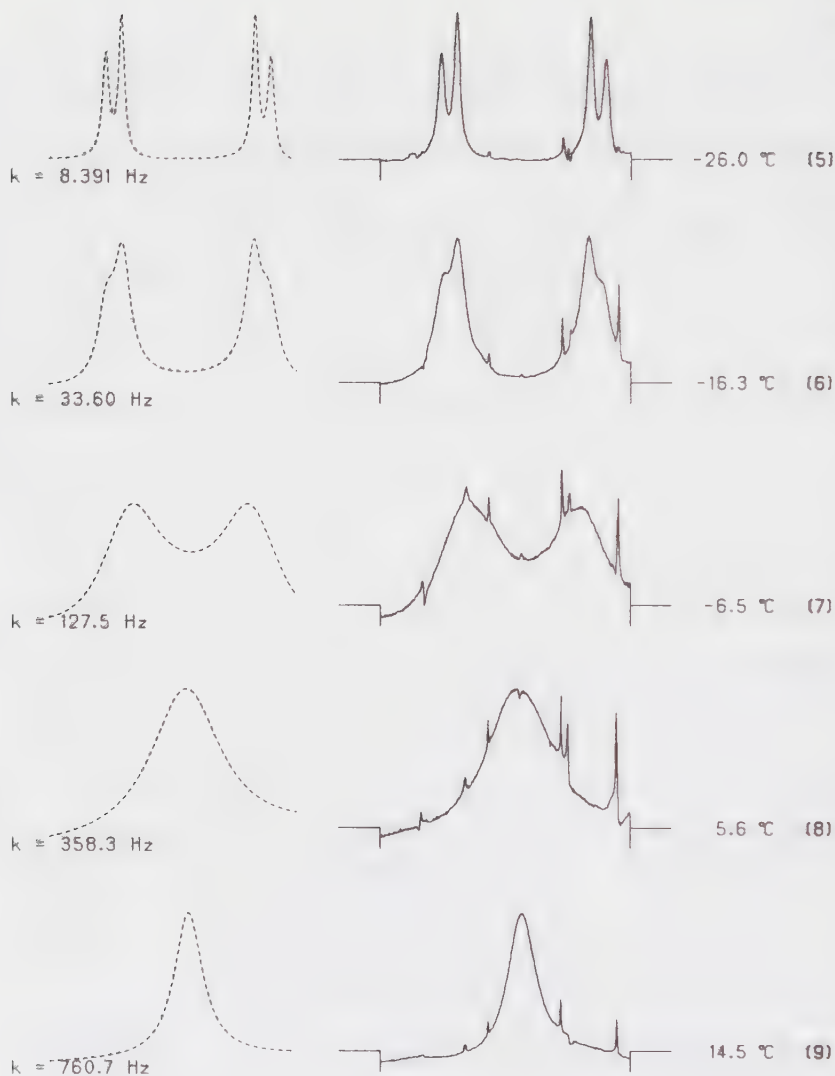


Abb. 4. Theoretisch berechnete (unterbrochene) und gemessene (durchgezogene Linie) Spektren der DNMR5-Analyse von I. Die Nummern am rechten Rand beziehen sich auf die Numerierung in Tab. 2.

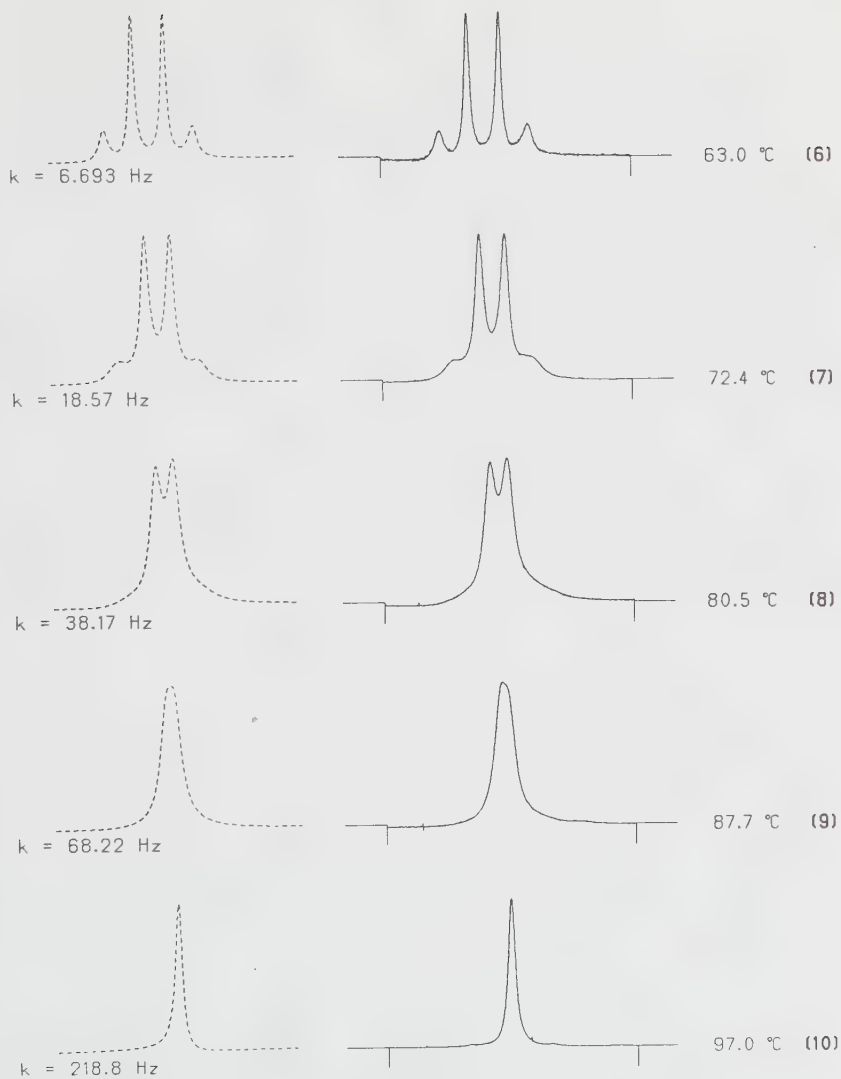


Abb. 4. (Fortsetzung) DNMR5 - Analyse von II.

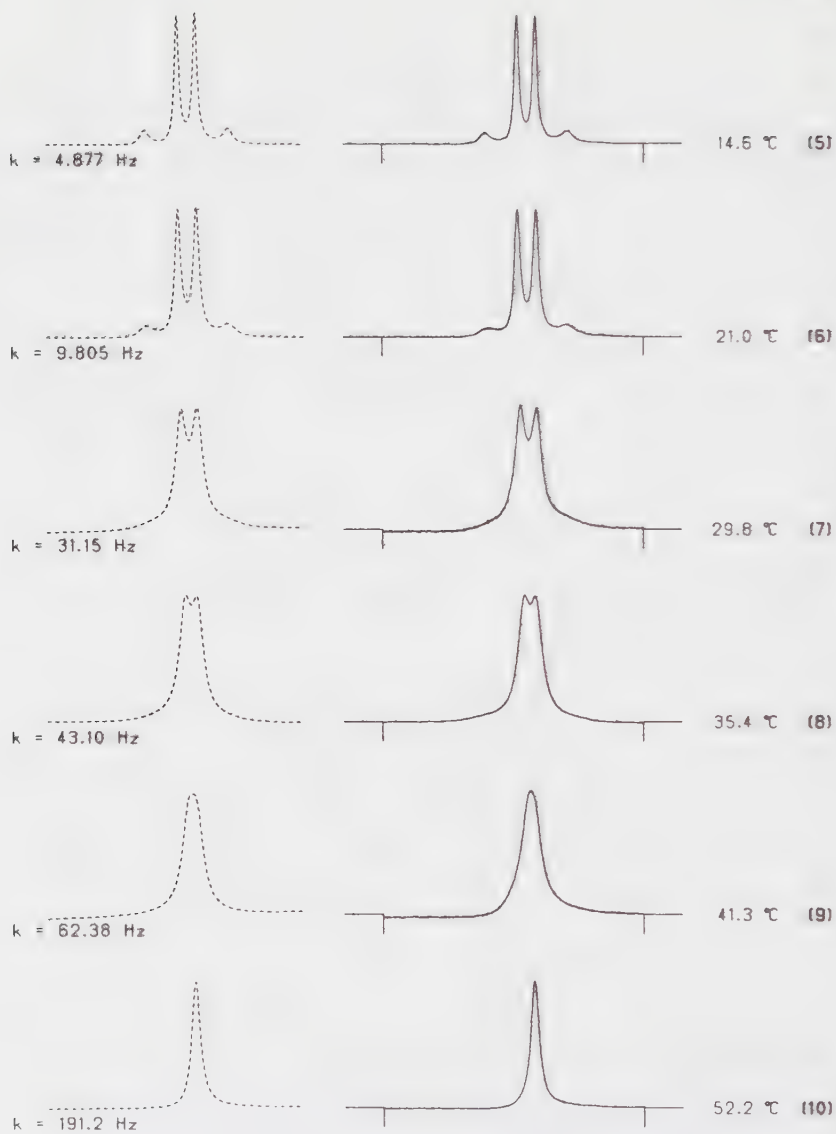


Abb. 4. (Fortsetzung) DNMR5 - Analyse von III.

2. Nichtstationäres Verfahren

2.1 Selektive Populationsinversion

Der vorliegende dynamische Vorgang konnte, wie die Resultate in Tab. 2 zeigen, im kritischen Bereich nicht mehr durch eine passive Methode des 'reinen Beobachtens' untersucht werden. Vor allem um das konkurrierende Phänomen, die Relaxation, möglichst exakt zu untersuchen, mußten die nur spärlich vorhandenen Effekte so verstärkt werden, daß das anschließende Beobachten möglichst viel Information liefern sollte. Die in den Nichtgleichgewichtsspektren enthaltenen komplexen Informationen konnten dann mit Hilfe des Iterationsprogramms SPICER (Abs. III. 2) in Geschwindigkeitsparameter (k , r und r^* in Gl. II.78) und relaxationsmechanistische Parameter (f , ε in Gl. II.78) unterteilt werden.

Mit diesem Ziel wurde eine Reihe von SPI-Experimenten mit dem Pulsschema aus Abb. 2 am AB-Quartett von I, II und III durchgeführt. Die Pulsparameter sind in Tab. 3 wiedergegeben. Bei jedem Experiment handelt es sich um acht oder neun Einzelexperimente, bei denen die Wartezeit τ_x nach dem gleichen DANTE-Pulszug systematisch variiert wurde. Diese SPI-Experimente wurden meistens bei einer Temperatur durchgeführt, bei der Austausch- und Relaxationseffekte vermutlich miteinander konkurrieren. Um die Verlässlichkeit des Algorithmus zur relaxationsmechanistischen Untersuchung zweifelsfrei beweisen zu können, wurden zusätzlich zwei Experimente bei extrem tiefer Temperatur durchgeführt (Exp.Nr. II 1 und 3), bei der der Austausch mit Sicherheit ausgeschlossen bleibt.

Tab. 3. Pulsparameter für SPI - Experimente nach dem Schema in Abb. 2.

Exp.Nr.		Temp.(°C)	$\nu_{\text{irr}}(\text{Hz})$	[a]	$n_{\text{d}}^{\text{b)}$	T(ms) ^{c)}	$\alpha(\text{Grad})^{\text{d)}$
I	(1)	-51.4(.1)	500.8	[o]	47	91.9	18.0 130
	(2)	-52.5(1.0)	511.0	[i]	43	82.2	18.0 150
	(3)	-45.2(.7)	501.3	[o]	47	91.8	18.0 230
	(4)	-45.4(.8)	512.0	[i]	43	82.0	18.0 250
II	(1)	-22.9(.1)	498.0	[o]	53	104.4	33.8 230
	(2)	-22.6(.2)	512.0	[i]	37	70.3	33.8 250
	(3)	23.6(.2)	494.2	[o]	53	105.2	33.8 130
	(4)	24.2(.1)	508.3	[i]	37	70.8	33.8 152
	(5)	23.3(.2)	494.5	[o]	53	105.2	18.0 430
	(6)	23.4(.1)	508.3	[i]	37	70.8	18.0 450
	(7)	36.8(.1)	494.0	[o]	53	105.3	33.8 530
	(8)	36.8(.1)	507.5	[i]	37	70.9	33.8 550
III	(1)	-12.0(.2)	493.5	[o]	64	127.7	18.0 130

- a) Die gewählte Anregungsfrequenz ν_{irr} invertiert selektiv die äußere ([o]) bzw. innere ([i]) Linie des AB - Quartetts (Abb. 5).
b) Die nach Gl. IV.2 berechnete Anzahl der DANTE - Einzelpulse mit $\alpha_{\text{d}} = 4^\circ$
c) Die Gesamtdauer des DANTE - Pulszugs
d) Der Beobachtungspulswinkel

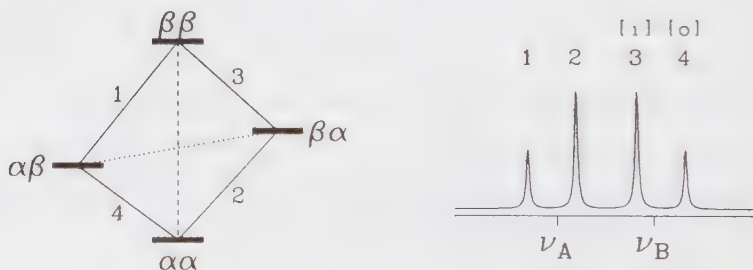


Abb. 5. Energieniveaus und NQ(...)-, EQ(—)- und DQ(---)-Kohärenzen eines AB - Spinsystems und die zugehörigen EQ - Resonanzlinien

Nicht nur wegen der begrenzten Experimentier – Möglichkeiten am zur Verfügung stehenden Varian XL – 100 Spektrometer, sondern auch um die experimentellen Bedingungen, etwa die Selektivität oder die Gesamtdauer des DANTE – Zugs, bei allen Spinsystemen möglichst innerhalb derselben Grenzen zu halten, wurde die Anregungsfrequenz ν_{irr} stets im Bereich von 480 bis 520 Hz eingegeben. Um dies bei Spinsystemen mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen zu realisieren, wurde das ν_{B} – Dublett durch *Hochfeldverschieben der 'Offset' – Frequenz* um 247 Hz bei I, 86 Hz bei II und 160 Hz bei III in den Bereich von ν_{irr} gebracht. Nach dem Ablesen der so verschobenen Linienpositionen konnte man dann die exakte Anregungsfrequenz ν_{irr} , gezielt auf die äußere bzw. innere Linie (bezeichnet durch [o] bzw. [i] in Tab. 3 und Abb. 5), direkt zur Berechnung der Pulsseparation t_{d} nach Gl. III.1 benutzen. Aufgrund des nichtlinearen Verhaltens der Pulslänge gegenüber dem Pulswinkel war eine freie Variation des Einzelpulswinkels α_{d} nicht möglich. Deswegen wurde immer der kürzestmögliche Pulswinkel von 4.0 Grad benutzt, der unter gleichen Meßbedingungen geeicht wurde. Die Optimierungsprozesse der experimentellen Parameter sind in Abs. V. 2.2 eingehend beschrieben.

Da das Analysenprogramm SPICER die Konsequenzen aller Puls – und Wartezeit – Operationen in einer beliebigen Pulsfolge mitberechnen konnte, war die *perfekte Inversion* einer Linie *keine prinzipielle* Notwendigkeit. Die größte Empfindlichkeit einer Messung war aber erst bei einer vollständigen Inversion möglich und eine *direkte Verfolgung* der zeitabhängigen Phänomene sollte auch während der Messung und Spektrenanalyse gewährleistet sein. Zur möglichst exakten Inversion der äußeren oder inneren Linie des AB – Quartetts wurde die Anzahl der Einzelpulse n_{d} dem individuellen Kopplungsgrad angepaßt.

Der effektive Rotationswinkel α_d^* der äußeren bzw. inneren Linie bei gegebenem Pulswinkel α_d ist gegeben [49] durch

$$\alpha_{d[0]}^* = 2\alpha_d \lambda_{13} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_{d[1]}^* = 2\alpha_d \lambda_{24}, \quad \text{IV.1}$$

wobei $\lambda_{ij} = \langle \Phi_i | F_x | \Phi_j \rangle$ und die Φ_i 's die Eigenfunktionen des Spin-Hamiltonoperators sind. Die zur vollständigen Inversion (180°) notwendige Anzahl n_d wurde berechnet mit

$$n_{d[0]} = \frac{180^\circ}{\alpha_{d[0]}^*} = \frac{180^\circ}{\alpha_d (\cos\theta - \sin\theta)}$$

bzw.

$$n_{d[1]} = \frac{180^\circ}{\alpha_{d[1]}^*} = \frac{180^\circ}{\alpha_d (\cos\theta + \sin\theta)}, \quad \text{IV.2}$$

wobei θ , ein Maß für den Kopplungsgrad des Systems, gegeben ist durch

$$2\theta = \arccos\{\Delta\nu_{AB} / (\Delta\nu_{AB}^2 + J_{AB}^2)^{1/2}\} = \arcsin\{J_{AB} / (\Delta\nu_{AB}^2 + J_{AB}^2)^{1/2}\}. \quad \text{IV.3}$$

Die so berechnete Pulszahl n_d wurde auf die nächste ganze Zahl gerundet (Tab. 3).

Bei praktisch gleicher Meßtemperatur wurden in der Regel zwei Experimente durchgeführt, wobei in einem die äußere und im anderen die innere Linie invertiert wurde, soweit dies die gegebene Selektivitätsgrenze (Gl. III.2) von 7.7 bis 13.8 Hz erlaubte. Bei III konnte jedoch nur die äußere Linie invertiert werden, da die Entfernung der beiden inneren Linien maximal 5.6 Hz betrug.

Die Gesamtdauer des zusammengesetzten DANTE – Pulszugs lag zwischen 70–130 ms und die Wartezeit zwischen der Inversion und dem Beobachtungspuls wurde im Bereich von 0 bis 30 Sekunden gewählt. Die drei pulssequenzbestimmenden Parameter, ν_{irr} , α_d und n_d , wurden dann zur Programmierung der Pulssequenz in das Spektrometer eingegeben.

2.2 Relaxationsmechanismen

Die Analyse der Nichtgleichgewichtsspektren aus den SPI – Experimenten erfolgte nach dem geschilderten Iterationsverfahren in Abs. III. 2.2. Die für die Synthese der theoretischen Spektren notwendigen Pulsparameter wurden aus Tab. 3 entnommen.

Das Ziel dieser iterativen Analyse war in erster Linie die exakte Ermittlung der dynamischen Parameter (k , r und r^* in Gl. III.11). Die statischen (ν_A , ν_B , J_{AB}) und die basislinienbestimmenden (φ , b , b') Parameter in Gl. III.11 wurden aber ebenfalls in die Iteration einbezogen, obwohl diese ohnehin vor der Durchführung der selektiven Anregungs – Experimente bekannt waren. Mögliche experimentelle Artefakte, wie etwa die Verschiebungsinstabilität oder Phasenanomaliät direkt nach dem DANTE – Pulszug, sollten dabei vermieden werden, um möglichst verzerrungsfreie dynamische Parameter zu erhalten. Nur auf diese Weise, mit der Variation der statischen und basislinienbestimmenden Parameter, konnten in der Tat konsistente Ergebnisse bezüglich der dynamischen Parameter erzielt werden. Die Optimierung der chemischen Verschiebungen oder Phasen an und für sich blieb aber in diesem Zusammenhang immer nur von sekundärer

Bedeutung.

Eine entscheidende Rolle spielen jedoch die *relaxationsmechanistischen Faktoren* f in Gl. II.65 und ϵ in Gl. II.58, die über die Richtigkeit des Werts r hinaus auch über die Beiträge (Verhältnis zweier Relaxationswechselwirkungen und Korrelationen zwischen den fluktuierenden Magnetfeldern um Spin A und Spin B) Auskunft geben sollen. Sollte eine unrealistische Abschätzung von f und ϵ unmittelbar für die Ermittlung von r kritisch sein, so kann sie, wenn auch indirekt, die Austauschrate k oder die Inhomogenität r^* verfälschen. Diese Faktoren müssen also vor der Ermittlung der Geschwindigkeitsparameter bestimmt werden.

Eine Reihe von (f, ϵ) -Sätzen wurde zunächst bei dem Exp. Nr. II. (1), bei dem kein Austausch stattfindet, vorgegeben. Mit diesen fixierten Werten wurde die Iteration, also eine Analyse für jedes Paar (f, ϵ) durchgeführt, wobei alle optimierbaren Parameter außer k zur Variation freigegeben wurden. So wurden die $R(\%)$ -Werte gewonnen, mit denen man dann eine dreidimensionale Fehlerfläche bezüglich der Variation von f und ϵ , wie in Abb.6 a, konstruieren konnte.

Wie aus der $R(\%)$ -Fläche hervorgeht, findet man ein eindeutiges Fehlerminimum bezüglich des f -Faktors bei 0.75, während die Fehlerwerte mit zunehmender Korrelation ϵ *monoton* fallen, solange die Korrelationskonstante definierbar ist ($0.0 \leq f < 1.0$). Dieses Verhalten ist nochmals in Abb. 6 dargestellt, die außerdem die vertikalen Schnitte, parallel zur ϵ -Achse ($b; f=0.75$) und f -Achse ($c; \epsilon=1.0$) zeigt. Die durch ein Kreuz gekennzeichneten Punkte auf den Kurven liegen dabei den Rechnungen in Tab. 4 zugrunde.

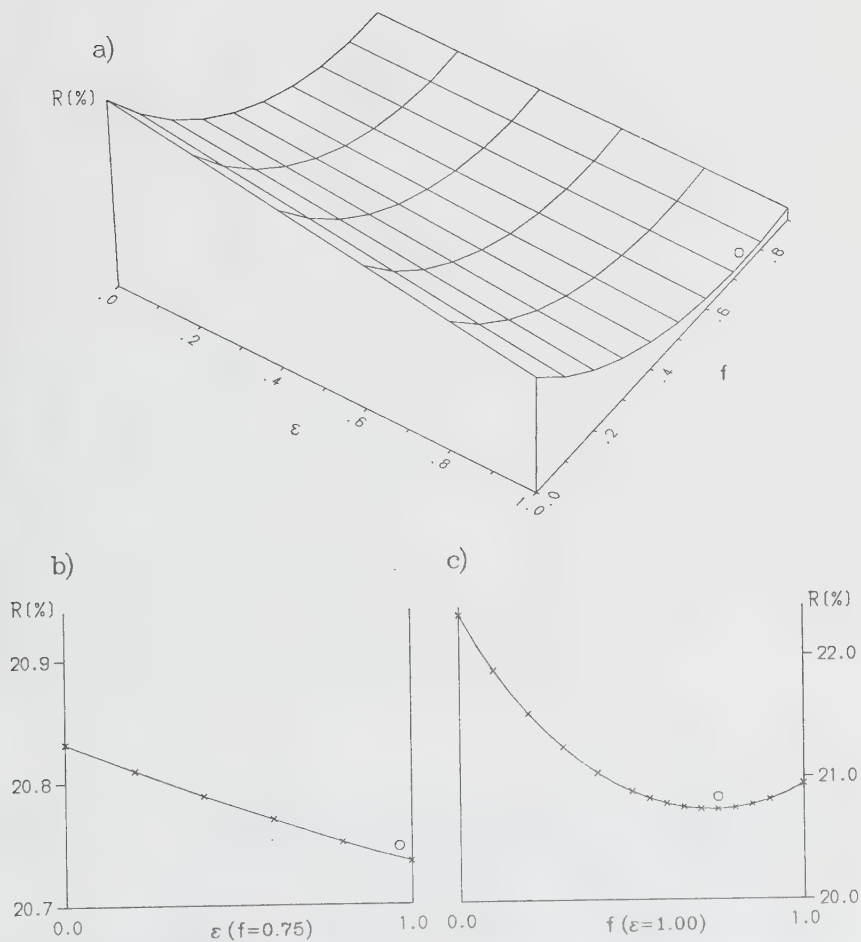


Abb. 6. Abhängigkeit der Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Spektren von der Eingabe des f -Faktors und der Korrelationskonstante ε : a) Fehlerfläche als Funktion von f und ε , b) Schnitte bei $f=0.75$ und c) bei $\varepsilon=1.0$. Das Fehlerminimum wurde mit einem Kreis gekennzeichnet.

Tab. 4. Ergebnisse der Analyse von Experiment II(1) bezüglich der Variation von f und ϵ

Exp.Nr.	k(Hz)	r(Hz)	r^* (Hz)	f	ϵ	R(%)
II (1)	0.0	2.848(.046)	6.830(.047)	1.00	1.00	20.942
	0.0	2.818(.044)	6.828(.046)	0.90	1.00	20.812
	0.0	2.806(.044)	6.827(.046)	0.85	1.00	20.772
	0.0	2.795(.043)	6.825(.045)	0.80	1.00	20.746
	0.0	2.786(.042)	6.822(.045)	0.75	1.00	20.735
	0.0	2.779(.042)	6.819(.045)	0.70	1.00	20.737
	0.0	2.775(.042)	6.815(.045)	0.65	1.00	20.753
	0.0	2.773(.041)	6.810(.045)	0.60	1.00	20.783
	0.0	2.773(.041)	6.803(.045)	0.55	1.00	20.826
	0.0	2.776(.041)	6.796(.045)	0.50	1.00	20.882
	0.0	2.791(.041)	6.776(.045)	0.40	1.00	21.036
	0.0	2.818(.041)	6.750(.046)	0.30	1.00	21.249
	0.0	2.860(.041)	6.717(.046)	0.20	1.00	21.528
	0.0	2.919(.042)	6.673(.047)	0.10	1.00	21.884
	0.0	2.999(.043)	6.617(.048)	0.00	1.00	22.337
II (1)	0.0	2.786(.042)	6.822(.045)	0.75	1.00	20.735
	0.0	2.734(.041)	6.855(.045)	0.75	0.80	20.751
	0.0	2.683(.041)	6.887(.044)	0.75	0.60	20.770
	0.0	2.635(.040)	6.917(.044)	0.75	0.40	20.789
	0.0	2.588(.039)	6.946(.044)	0.75	0.20	20.810
	0.0	2.544(.038)	6.974(.043)	0.75	0.00	20.832

Tab. 5. Einzelne Relaxationsraten und Dispersions - Faktoren bei unterschiedlichen relaxationsmechanistischen Parametern

Exp.Nr.	r(Hz)	r_d (Hz)	r_l (Hz)	r^* (Hz)	f	ϵ
II (1)	2.786(.042)	2.089(.032)	0.696(.011)	6.822(.045)	0.75	1.00
	2.283(.033)	0.0	2.283(.033)	7.121(.044)	0.00	0.00
II (2)	2.843(.023)	2.132(.017)	0.711(.006)	6.274(.032)	0.75	1.00
	2.925(.023)	0.0	2.925(.023)	6.295(.033)	0.00	0.00

Die Fehlerfläche ist aber über den gesamten Bereich so flach, daß die Automatisierung des Suchverfahrens nach dem Minimum nicht in Frage kommt. Wenn man die höchsten und niedrigsten Punkte der $R(\%)$ -Fläche direkt vergleicht, beträgt ihr Höhenunterschied insgesamt kaum mehr als 3 %, so daß man ihren Einfluß auf die Spektren nicht immer deutlich wahrnehmen kann. Die extrem flache ε -Kurve ist aber verständlich, weil die Korrelationskonstante zum geringen Teil auf die Relaxation einwirkt. In der Tat waren sogar die iterativ angepaßten Spektren mit willkürlich eingesetzten Werten $f=0.0$ und $\varepsilon=0.0$ (Abb. 7 a) so gut, daß man die verbleibende Diskrepanz für ein bloßes Artefakt halten konnte. Vergleicht man die Analyse mit 'richtigen' Werten, $f=0.75$ und $\varepsilon=1.0$ (Abb. 7 b), direkt mit den experimentellen Spektren in Abb. 7 c, so stellt man eindeutig fest, daß die zeitlichen Intensitätsänderungen der einzelnen Linien exakt denen des Experiments entsprechen. Wie auch aus Tab. 5 hervorgeht, stimmen die ermittelten Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten r bzw. r_d und r_r aus zwei Experimenten mit den richtigen f - und ε -Werten innerhalb der Standardabweichung gut überein, während der Unterschied bei den falschen f - und ε -Werten weit außerhalb der Toleranzgrenze liegt.

Die zunächst rein *rechnerischen* Resultate werden durch die folgende qualitative Betrachtung verständlich. Es handelt sich bei dem vorliegenden AB-System um zwei geminale Methylenprotonen. Wegen des kleinen Abstands der Kerne A und B von ca. 1.78 Å müssen die fluktuierenden Magnetfelder um die Spins A und B im höchsten Maße korreliert sein, falls diese magnetische Umgebung als Relaxationsursache überhaupt in Betracht kommen sollte, das heißt, wenn f kleiner als 1.0 ist. Diese Annahme wurde auch bei der Analyse des zweiten Experiments (Exp. Nr. II (2) in Tab. 3) als richtig bestätigt, wie in Tab. 5 und in Abb. 8 zusammengefaßt ist.



Abb. 7. Berechnete (unterbrochene) und gemessene (durchgezogene Linie) Spektren von II a) mit $f=0.0$ und $\epsilon=0.0$, b) mit $f=0.75$ und $\epsilon=1.0$ und c) aus SPI Experiment (Exp. Nr. II (1) in Tab. 3) für die Relaxationsuntersuchung.



Abb. 8. Berechnete (unterbrochene) und gemessene (durchgezogene Linie) Spektren von II : a) mit $f=0.0$ und $\varepsilon=0.0$, b) mit $f=0.75$ und $\varepsilon=1.0$ und c) aus SPI-Experiment (Exp. Nr. II (2) in Tab. 3) für die Relaxationsuntersuchung.

Dieses Ermittlungsverfahren für f und ϵ wurde bei allen SPI - Experimenten (Tab. 3) angewandt, wobei auch die Austauschrate k in die automatische Anpassung einbezogen wurde. Die Fehlerkurven, graphisch dargestellt in Abb. 9, zeigen eine ähnliche Gestalt wie in Abb. 6. Da sich die AB - Spins bei I, II und III strukturell nicht voneinander unterscheiden, wurde die Korrelationskonstante beim Aufstellen der f - Kurven (Abb. 9 a, c und e) von Anfang an auf $\epsilon = 1.0$ gesetzt. Obwohl man das Fehlerminimum, markiert mit einem Kreis, nicht immer an der gleichen Stelle in den f - Kurven findet, ist die Gesamttendenz doch eindeutig zu erkennen. So liegt der Schwerpunkt von f bei II um 0.75 (Abb. 9 a), bei I um 0.5 (c) und bei III um 0.3 (e). Der aus den Minima aller f - Kurven gezogene Mittelwert diente dann zur Berechnung der ϵ - Kurven (b, d und f), die in der Tat bei so gut wie allen Experimenten die anfängliche Annahme der vollkommenen Korrelation einwandfrei bestätigten.

Nach dieser Gesamtanalyse beruht die Relaxation bei dem AB - System von II überwiegend ($f=0.75$) auf der gegenseitigen dipolaren Wechselwirkung, während bei I das fluktuierende Umgebungsmagnetfeld in gleichem Maße ($f=0.5$) von Bedeutung ist. Das eindeutig zu niedrigeren f - Werten verschobene Minimum ($f=0.3$) läßt darauf schließen, daß das Magnetfeld um die Spins bei der sauerstofffreien Verbindung III mehr zur Relaxation beiträgt, als die dipolare Wechselwirkung.

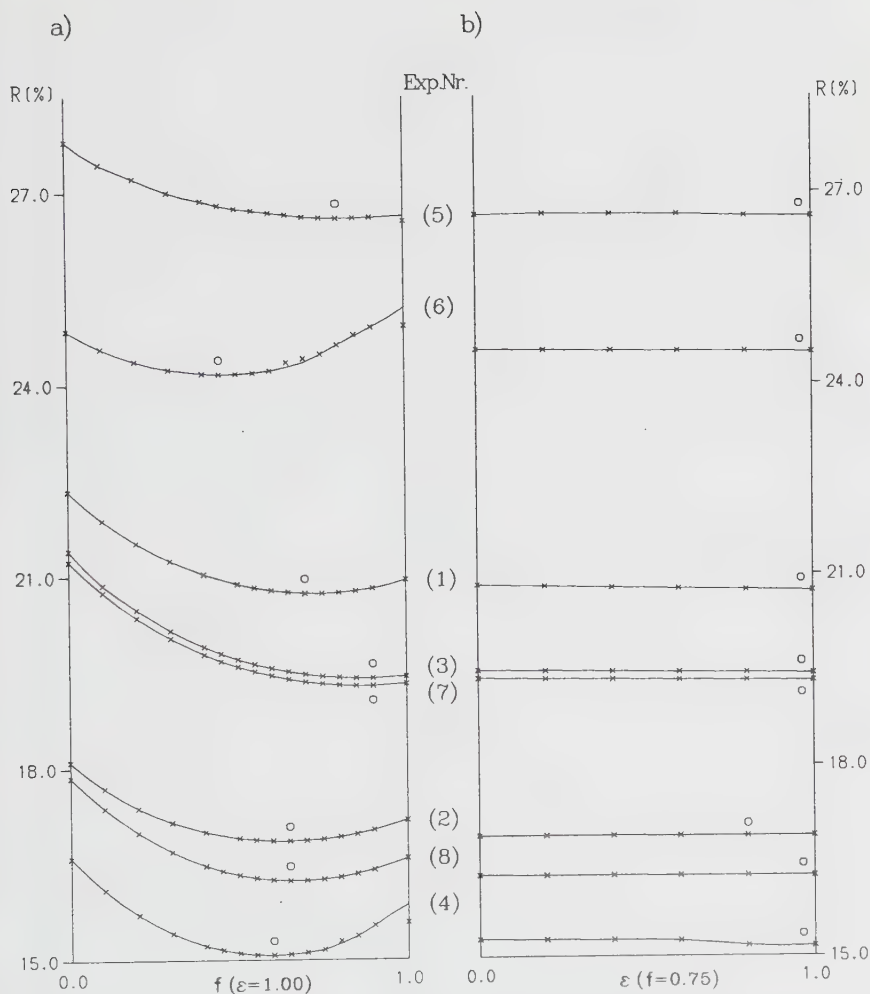


Abb. 9. Abhängigkeit der Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Spektren von der Eingabe des f -Faktors und der Korrelationskonstante ε ; a) und b) für II, c) und d) für I und e) und f) für III. Die mit dem Kreis markierten Punkte sind die Anpassungsminima bei den entsprechenden Experimenten.

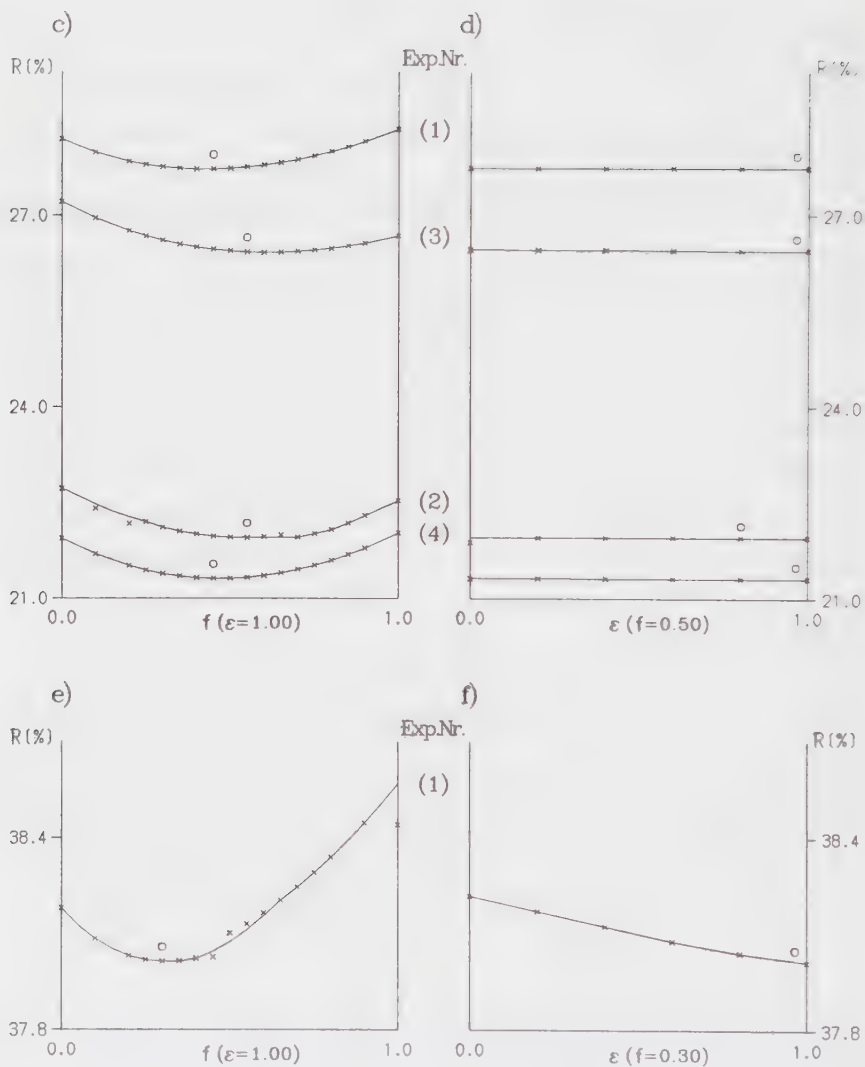


Abb. 9. (Fortsetzung)

Das nichtstationäre Verfahren erlaubt auch, sehr komplexe Relaxationsphänomene durch die Information aus den zeitabhängigen Spektren zu erklären. Mit dem nach dem heutigen Stand der Technik sehr einfachen SPI-Experiment in der 1D-Spektroskopie kann man also nicht nur die Anteile verschiedener Wechselwirkungen an der Relaxation bestimmen, sondern auch den Korrelationsgrad der lokalen Umgebungsmagnetfelder abschätzen, was man bislang nur anhand der 'verbotenen Übergänge', NQ- oder DQ-Kohärenzen, untersuchen zu können glaubte [30, 50]. Die Behandlung der Relaxation durch vollständige Supermatrizen (Gl. II.52 und 62) ermöglicht es in der Tat, sowohl die Information aus den NQ- und DQ-Signalen in der 2D- (Abs. 4) wie auch aus den EQ-Signalen der konventionellen 1D-Spektroskopie zu interpretieren.

2.3 Dynamische Parameter

Die in Abs. 2.2 bestimmten Parameter f und ϵ waren die Grundlage für die iterative Berechnung der Austauschgeschwindigkeitskonstante k und der einzelnen Relaxationsraten r_d und r_r bei der angegebenen Temperatur (Tab. 3). Die Ergebnisse sind in Tab. 6 und die experimentellen sowie die iterativ angepaßten Spektren in Abb. 10 (Seite 78 bis 88) zusammengefaßt.

Die Relaxationsrate r ist mit dem Kehrwert der sogenannten 'longitudinalen Relaxationszeit T_1 ' in der Größenordnung durchaus vergleichbar. Eine Gleichsetzung von r und $1/T_1$ ist jedoch theoretisch nicht gerechtfertigt. Eine Übereinstimmung ist zwar möglich, aber nicht zwingend, da r und T_1 grundsätzlich verschiedenen Ursprungs sind. Es handelt sich bei r um einen gemeinsamen Multiplikator, der in Verbindung mit den vollständigen Relaxationsmatrixelementen das multiexponentielle Verhalten der Kohärenzen *einzel*n berücksichtigt (Gl. II.52 und 62), während T_1 , ermittelt etwa durch 'Inversion - Recovery' Experimente, alle EQ - Kohärenzen *fälschlicherweise entartend* beschreibt.

Auch bei Nacht sind nicht alle Katzen grau !

Die berechneten Parameter r bzw. die daraus unmittelbar ableitbaren Größen, etwa die Spektral - Dichte (Gl. II.50 und 61) oder die Korrelationszeit (Gl. II.51 und 60), können im Zusammenhang mit der Moleküldynamik interpretiert werden [6, 7]. Erst nachdem die Zeitphänomene in den Nichtgleichgewichtsspektren aufgrund der Relaxation den zugehörigen Parametern zugeordnet sind, kann man die Austauschgeschwindigkeitskonstante in Tab. 6 hinsichtlich der Aktivierungsbarriere quantitativ auswerten.

Tab. 6. Iterativ ermittelte Austauschgeschwindigkeitskonstante und Relaxationsrate

Exp.Nr.	k(Hz)	r(Hz)	r _d (Hz)	r _r (Hz)	r [*] (Hz)
I (1)	0.358(.015)	0.812(.016)	0.406(.008)	0.406(.008)	6.282(.047)
(2)	0.300(.013)	0.798(.013)	0.399(.006)	0.399(.006)	6.601(.039)
(3)	0.927(.029)	0.716(.015)	0.358(.007)	0.358(.007)	6.676(.055)
(4)	0.690(.022)	0.646(.011)	0.323(.005)	0.323(.005)	6.810(.042)
II (1)	0.0	2.786(.042)	2.089(.032)	0.696(.011)	6.822(.045)
(2)	0.0	2.843(.023)	2.132(.017)	0.711(.006)	6.274(.032)
(3)	0.172(.006)	0.785(.014)	0.589(.011)	0.196(.004)	6.294(.029)
(4)	0.271(.014)	0.791(.009)	0.593(.007)	0.198(.002)	6.263(.024)
(5)	0.211(.010)	0.762(.019)	0.572(.015)	0.191(.005)	6.532(.041)
(6)	0.265(.025)	0.825(.015)	0.619(.012)	0.206(.004)	5.776(.037)
(7)	0.837(.018)	0.674(.012)	0.505(.009)	0.168(.003)	7.175(.036)
(8)	0.744(.029)	0.638(.009)	0.478(.007)	0.159(.002)	6.610(.033)
III (1)	1.493(.085)	2.048(.071)	0.615(.021)	1.434(.050)	3.685(.086)

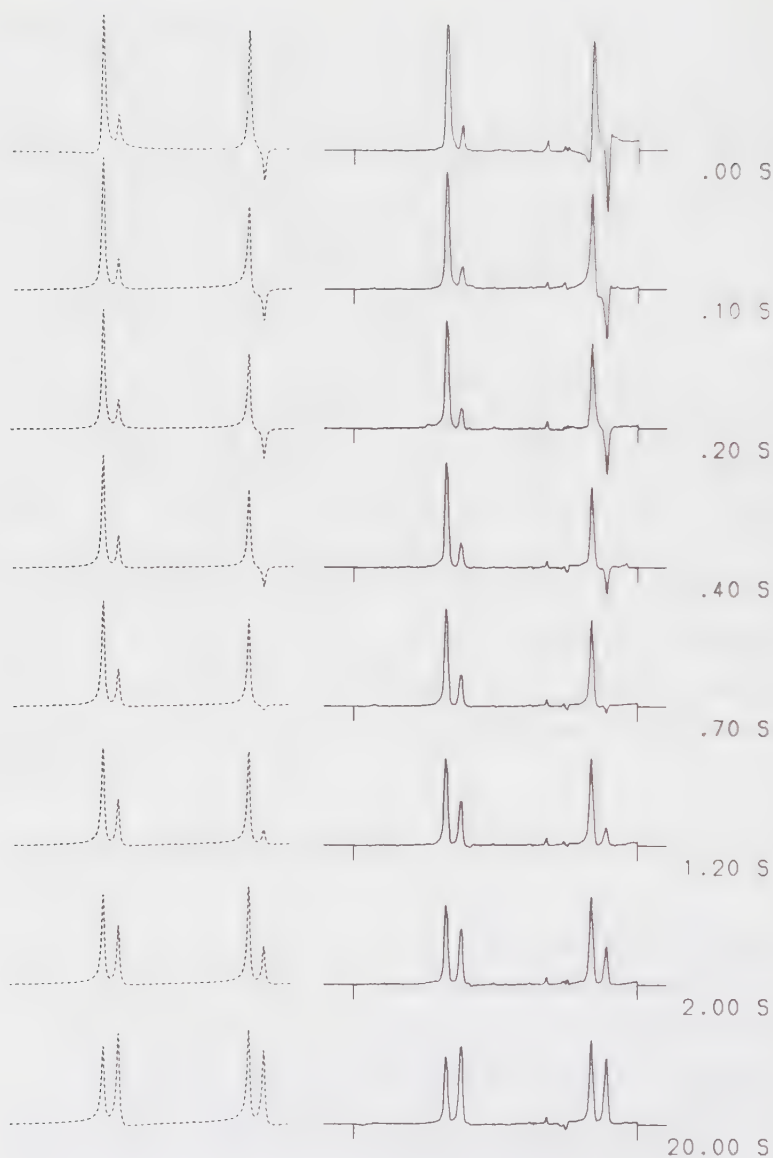


Abb. 10. Theoretisch berechnete (unterbrochene) und gemessene (durchgezogene Linie) Spektren aus der Analyse von dem SPI – Experiment Nr. 1 (1)

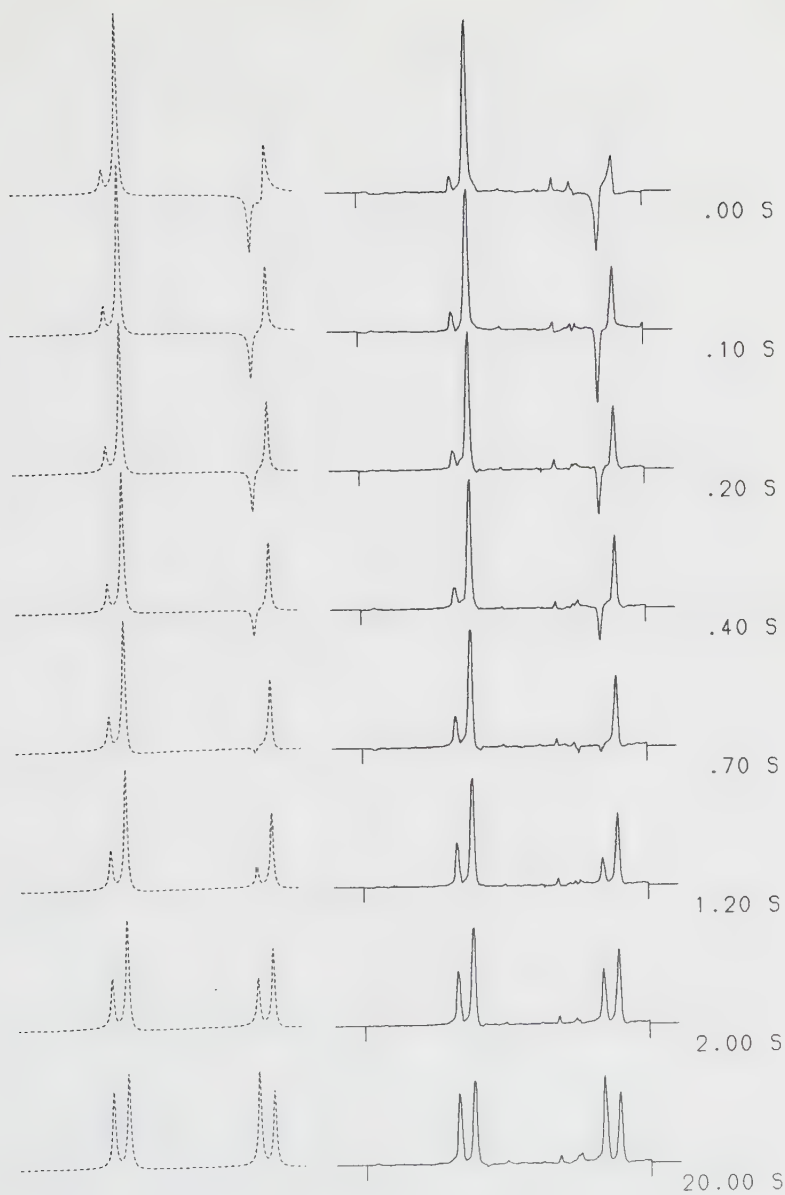


Abb. 10. (Fortsetzung) SPICER - Analyse von Exp. Nr. 1 (2)

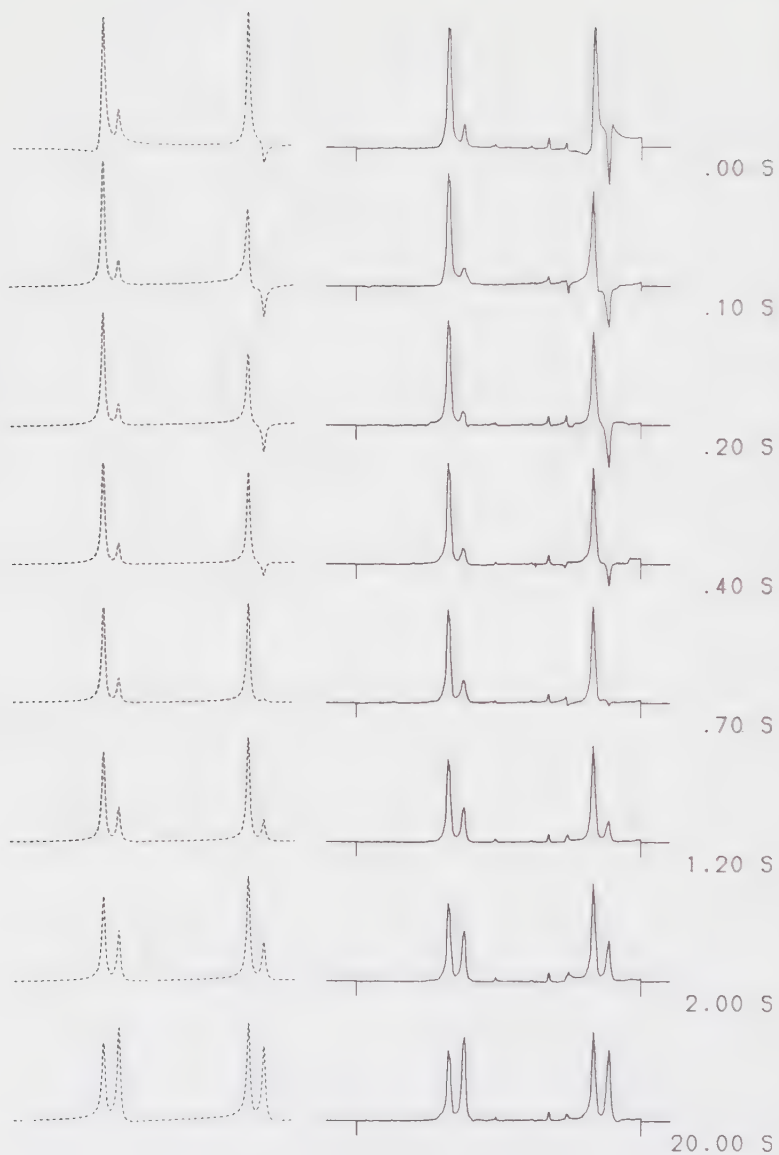


Abb. 10. (Fortsetzung) SPICER – Analyse von Exp. Nr. 1 (3)



Abb. 10. (Fortsetzung) SPICER – Analyse von Exp. Nr. I (4)

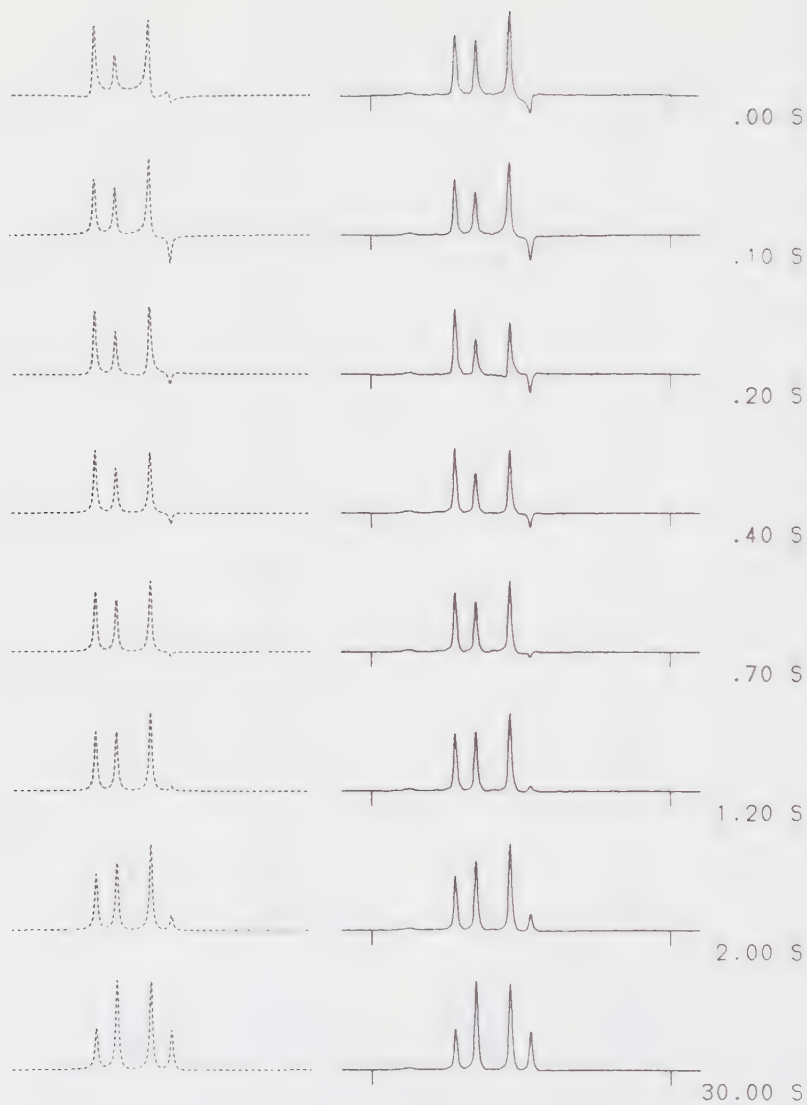


Abb. 10. (Fortsetzung) SPICER - Analyse von Exp. Nr. II (3)

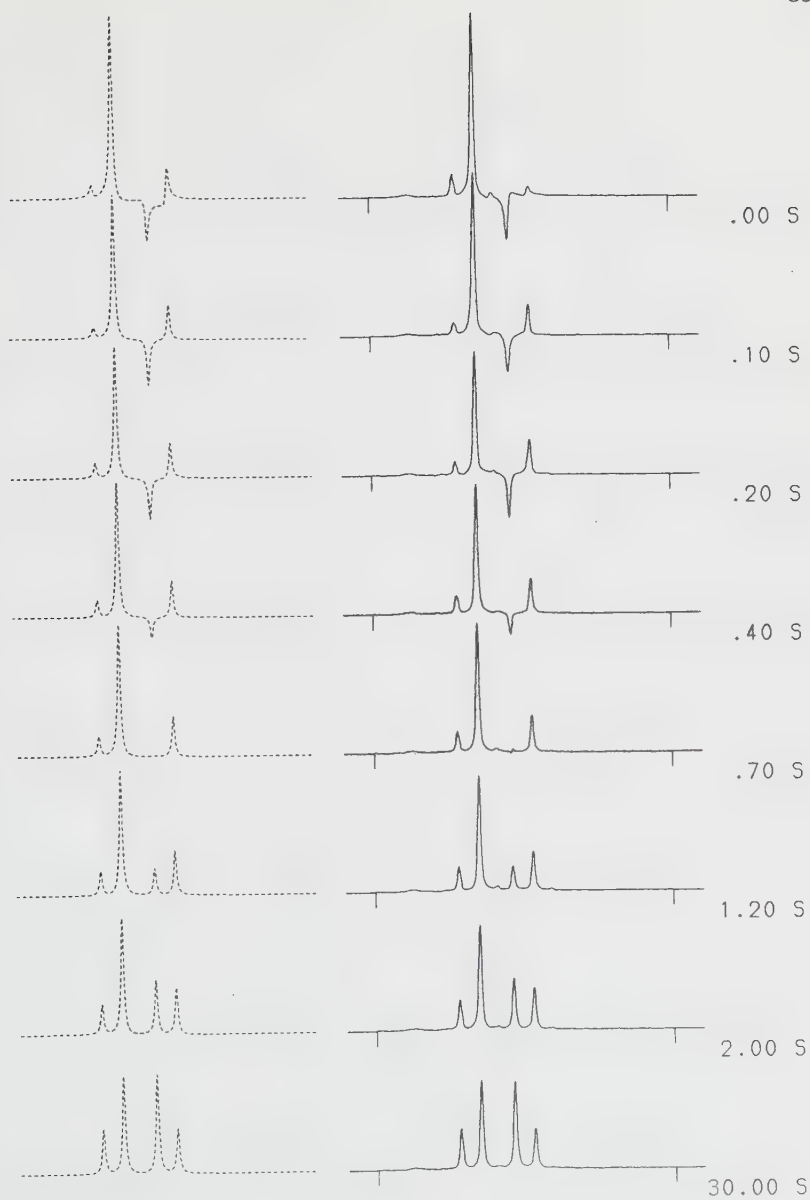


Abb. 10. (Fortsetzung) SPICER - Analyse von Exp. Nr. II (4)



Abb. 10. (Fortsetzung) SPICER – Analyse von Exp. Nr. II (5)

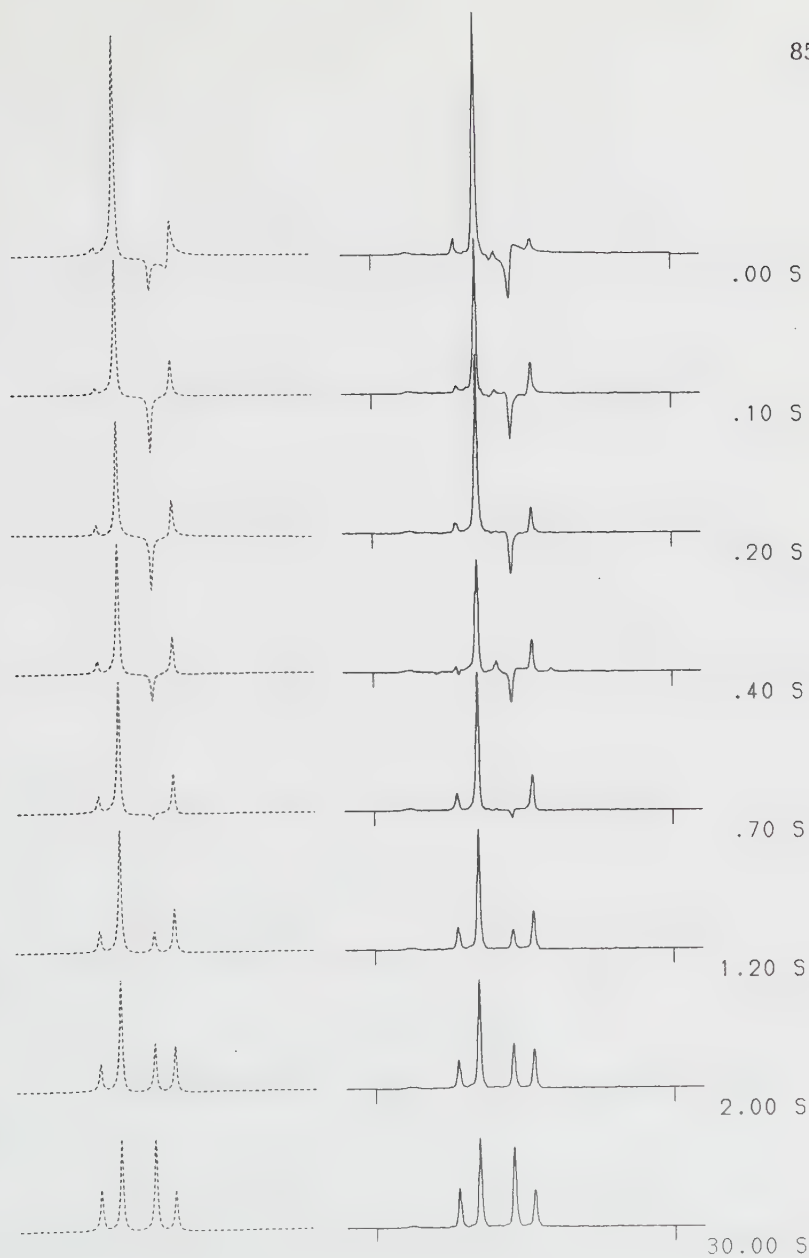


Abb. 10. (Fortsetzung) SPICER – Analyse von Exp. Nr. II (6)

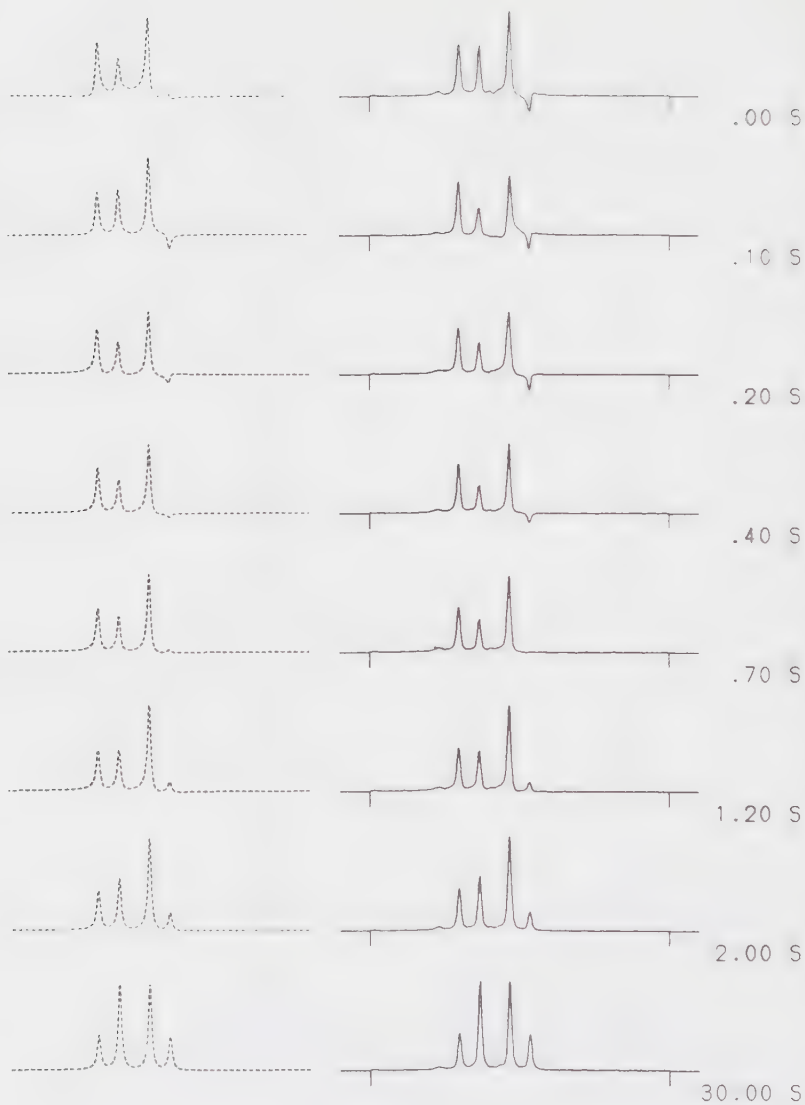


Abb. 10. (Fortsetzung) SPICER - Analyse von Exp. Nr. II (7)



Abb. 10. (Fortsetzung) SPICER – Analyse von Exp. Nr. II (8)

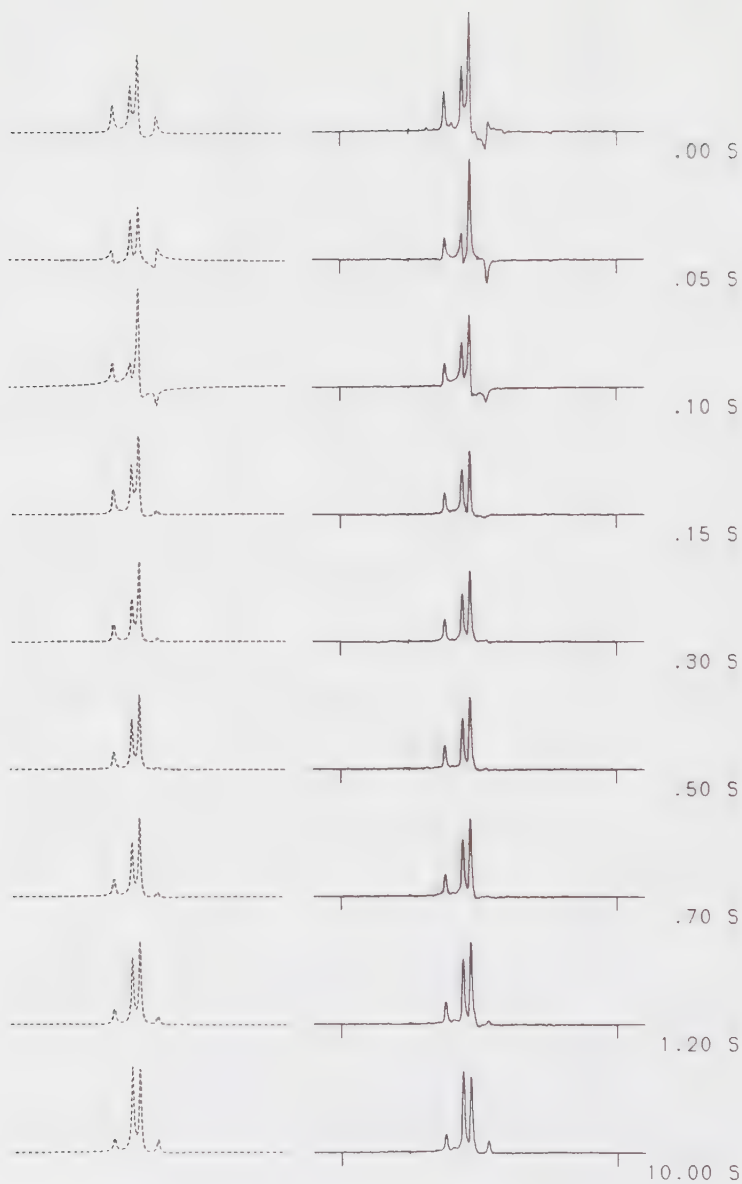


Abb. 10. (Fortsetzung) SPICER - Analyse von Exp. Nr. III (1)

3. Aktivierungsparameter

Die Aktivierungsbarrieren der hier behandelten Austauschprozesse können gemäß der 'Theorie des Übergangszustands' durch die Eyring-Gleichung aus den Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden [1].

$$k = (k_B T/h) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \quad \text{IV.4}$$

Verwendet man zur statistischen Ermittlung der Eyring-Parameter den Algorithmus von Deming [51], so können auch die Einzelfehler in den k - und T -Werten unabhängig berücksichtigt und die häufige Unterschätzung der rein statistischen Fehler in den Parametern vermieden werden [4]. Das Programm ACTPAR [52] ermöglicht es, in dieser Weise die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ aus den temperaturabhängigen k -Werten mit ihren Einzelfehlern zu bestimmen.

Für die ACTPAR-Analyse standen aus jedem Spinsystem zwei (k, T) -Sätze zur Verfügung. Aufgrund des breiten Temperaturbereichs des mittleren Austauschs konnte der DNMR-Datensatz (Tab. 2) aus der stationären Methode unabhängig für die statistische Bestimmung von Aktivierungsparametern verwendet werden. Die ACTPAR-Analyse mit diesen DNMR-Daten ist in Tab. 7 a) wiedergegeben. Die durch die nichtstationäre Methode erhaltenen SPICER-Daten konnten dagegen wegen des eng begrenzten Temperaturbereichs weder statistisch stabile noch physikalisch sinnvolle Resultate liefern, weshalb die k -Werte aus der SPICER-Analyse zusammen mit DNMR-Daten verwertet wurden (Tab. 7 b und Abb. 11). Die so ermittelten neuen $\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werte gelten dann sowohl für den mittleren (DNMR) wie auch den langsameren (SPICER) Austauschbereich.

Tab. 7. Aktivierungsparameter mit Standardabweichungen (in Klammern). Bei a) sind nur die Daten der DNMR5-Analyse und bei b) die von DNMR5- und SPICER-Analyse berücksichtigt.

Meth.	Verb.	Meßbereich (°C)		$\Delta H^\ddagger$ kcal mol ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$ cal mol ⁻¹ K ⁻¹
		von	bis		
a)	I	-26.0	14.5	15.38(.63)	8.51(2.41)
	II	63.0	97.1	24.51(.79)	17.86(2.21)
	III	14.4	52.2	16.80(1.01)	3.30(3.26)
b)	I	-52.5	14.5	14.49(.28)	5.18(1.11)
	II	23.3	97.1	20.03(.73)	5.40(2.15)
	III	-12.0	52.2	16.10(1.20)	1.06(3.90)

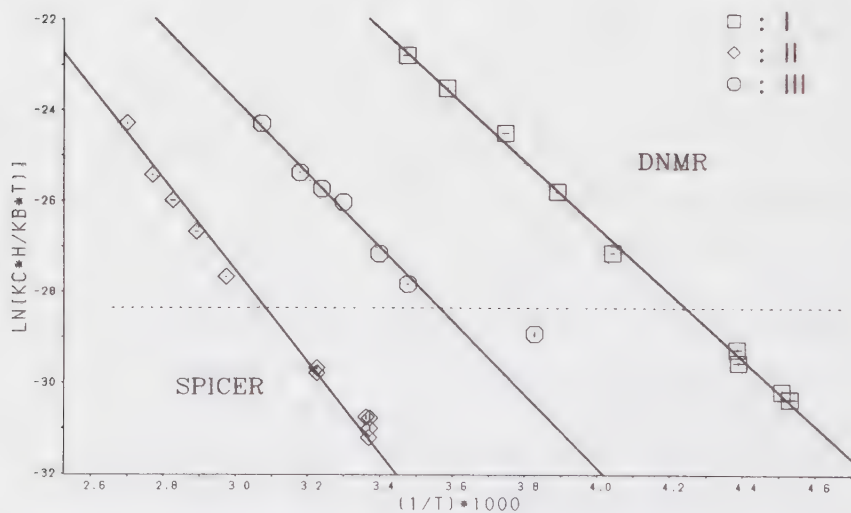


Abb. 11. Graphische Darstellung der Anpassung der (k,T)-Sätze an die Eyring-Gleichung (Tab. 7 b).

Wie aus Tab. 7 hervorgeht, lieferte die DNMR – Analyse allein auffallend große, unrealistische Aktivierungsentropien, während unter Berücksichtigung der SPICER – Analyse die $\Delta S^\ddagger$ – Werte literaturbekannten Vergleichswerten [3] angenähert werden konnten. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die fragwürdigen Resultate der DNMR – Methode auf statistische Fehler von einzelnen k – Werten zurückzuführen sind, zumal der Algorithmus in ACTPAR alle Einzelfehler gleichzeitig berücksichtigt. Die möglichen systematischen Fehler sind offensichtlich im prinzipiellen Unterschied bzw. in der Zuverlässigkeit der beiden Methoden zu suchen.

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für die zuverlässige Linienformanalyse ist, daß ein Mindestmaß an spektraler Komplexität bzw. Feinstruktur vorhanden sein muß. Bei den vorliegenden austauschenden AB – Spinsystemen fehlt aber gerade diese notwendige Feinstruktur, insbesondere, nachdem das AB – Quartett – Signal zu einem Singulett koalesziert sind. Die äußerlich perfekte Anpassung der theoretischen an die experimentellen Spektren (Abb. 4) darf also nicht darüber hinwegtäuschen, daß der physikalische Informationsgehalt eines Spektrums oberhalb der Koaleszenztemperatur drastisch abnimmt. Darüberhinaus ist die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen nicht genau bekannt, da für deren Ermittlung oberhalb der Koaleszenztemperatur keine absolut zuverlässige Methode existiert.

Diese Tatsache war offensichtlich auch der Grund, warum man für die AB – Systeme, I, II und III, trotz intensiver Untersuchungen [39–45] selten vertrauenswürdige Aktivierungsparameter findet. Die Arbeitsgruppe Gutowsky [40] beispielsweise, ermittelte aus Linienformanalysen eine Aktivierungsentropie von $7.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für die Sessel – zu – Sessel Konformationsumwandlung der Verbindung I, bezweifelte aber zugleich die

Zuverlässigkeit dieses Wertes.

Die SPICER - Daten besitzen dagegen stets einen konstanten Informationsgehalt. Zum einen ist die Information durch die Quartett - Struktur unterhalb der Koaleszenztemperatur von Anfang an gegeben und zum anderen wurde das System durch das selektive Anregungs - Experiment so präpariert, daß zusätzliche Information aus dem Nichtgleichgewichtsspektrum gewonnen werden kann.

Das Vergleichen dieser beiden Analysen (Tab. 7) ist aufgrund der erwähnten Problematik und der unterschiedlichen Philosophie der Informationsgewinnung dementsprechend mit Vorsicht zu betrachten. Durch diese SPICER - Analyse konnten die Aktivierungsparameter, zumindest im empfindlichen langsameren Austauschbereich, korrigiert werden. Die Zuverlässigkeit der DNMR5 - Analyse soll dagegen trotz der äußerlich guten Anpassung der theoretischen an die experimentellen Spektren nicht überschätzt werden. Das Problem der 'verborgenen' Fehler in den k - Werten oberhalb der Koaleszenz bleibt also im Falle des austauschenden AB - Systems ungelöst. Zur vollständigen quantitativen Analyse der Aktivierungsbarriere ist eine anderweitige Untersuchung im fraglichen Temperaturbereich unerlässlich.

Im vorliegenden Fall konnte gezeigt werden, daß sich die Qualität von DNMR - Ergebnissen durch die Hinzunahme von SPICER - Daten quantitativ verbessern läßt. Darüberhinaus wurde die Aussagekraft der beiden Methoden vergleichend getestet.

4. Multiquanten – Kohärenz für Relaxationsstudien

Es war möglich, alle theoretisch formulierten (Kap. III) dynamischen Parameter durch Beobachtung von vier 'erlaubten' EQ-Kohärenzen im Rahmen der 1D-Spektroskopie quantitativ zu ermitteln (Abs. 2). Diese Information kann aber heutzutage auch durch 2D-Spektroskopie gewonnen werden [30, 50, 53~55]. In der 2D-Spektroskopie ist es möglich, die im eindimensionalen Fall verbotenen NQ- und DQ-Signale zu beobachten und auszuwerten. Im folgenden wird eine neue 2D-Methode an Verbindung II erprobt.

4.1 Eigenschaften der p-Quanten – Kohärenzen

Seit der Entwicklung der 2D-Spektroskopie hat man die Möglichkeit, die verbotenen Multiquanten-Übergänge zu 'beobachten'. Der Informationsgehalt von 2D-Spektren ist wegen der zusätzlichen Signale in der zweiten Dimension größer als bei 1D-Spektren. Da sich das Spinsystem während eines solchen 2D-Experiments grundsätzlich im Nichtgleichgewichtszustand befindet, kann man die zeitabhängigen Phänomene, vor allem die Relaxationsdynamik des Systems, aus einem geeigneten 2D-Spektrum direkt ablesen.

Die Mehrzahl solcher Untersuchungen ist jedoch auf die exakte Vermessung der *absoluten Linienbreite* der Signale angewiesen. Die relevanten Elemente der Redfield-Relaxationsmatrix werden dabei für die einzelnen Übergänge (Kohärenzen) als 'transversale Relaxationszeit T_2 ' formuliert und mit der experimentellen Breite der zugehörigen Linie

verglichen [50]. So wird stets nur ein Teil der gesamten Informationen verwertet, die in den aufwendig erzeugten Signalen enthalten sind, zumal die Linienbreite genau der, gegenüber der Feldinhomogenität, empfindlichste Informationsträger ist. Wenn andere Effekte außer der Relaxation, etwa chemischer Austausch wie im vorliegenden Fall, die Liniengestalt mitbestimmen, ist es dann nicht mehr möglich, die einzelnen Beiträge von Relaxation und Austausch quantitativ aus der Linienbreite zu bestimmen.

Um die Ausbeute und Zuverlässigkeit zu verbessern, ist es notwendig, die zeitlichen Eigenschaften der erzeugten Kohärenzen genau zu untersuchen. Wenn man die einzelnen Relaxationselemente (Gl. II.52 und 62) *miteinander* vergleicht, stellt man fest, daß die Relaxationsgeschwindigkeit sowohl von der Zahl p (Gl. II.11) als auch der jeweiligen Wechselwirkung bestimmt wird. Das heißt: das Verhältnis der Relaxationsrate von DQ- und NQ-Kohärenz zu der von EQ-Kohärenz hängt von der Relaxationswechselwirkung ab, was in Tab. 8 zusammengefaßt ist. Mit einer geeignet konstruierten Präparationspulssequenz müßten diese Eigenschaften der Relaxation in der *relativen Linienintensität* erkennbar sein.

Tab. 8. Relative Relaxationsgeschwindigkeit der einzelnen Kohärenzen. Die Relaxations-Supermatrizen (Gl. II.52 und 62) sind dabei in der Basis der Spin-Produktfunktionen aufgestellt und die Indizierung ist mit der von Gl. II.38 identisch.

	Dipolare WW	WW der Umgebungsfelder	
		$\epsilon = 1.0$	$\epsilon = 0.0$
DQ/EQ (R_{1414}/R_{1212})	18/17	6/3	4/3
NQ/EQ (R_{2323}/R_{1212})	8/17	2/3	4/3

Dies ist in der Tat theoretisch möglich, wenn man eine zusätzliche Wartezeit τ^* nach der Erzeugung (Abs. 4.2) von allen p-Quanten-Kohärenzen und vor der t_1 -Evolution hinzufügt (Abb. 12). Während dieser 'relaxations-differenzierenden' Wartezeit τ^* relaxieren die einzelnen Kohärenzen unterschiedlich schnell und die restliche 'Magnetisierung' kann dann als Funktion der Zeit τ^* in der relativen Linienintensität der zugehörigen Signale des 2D-Spektrums sichtbar gemacht werden. Da es sich hierbei um das 'Mengenverhältnis' handelt, kann man die entsprechende Relaxationsinformation am besten in der f_1 -Projektion des absoluten 2D-Spektrums (Gl. III.19) ablesen, wo neben den EQ-Kohärenzen auch verbotene Kohärenzen zu beobachten sind.

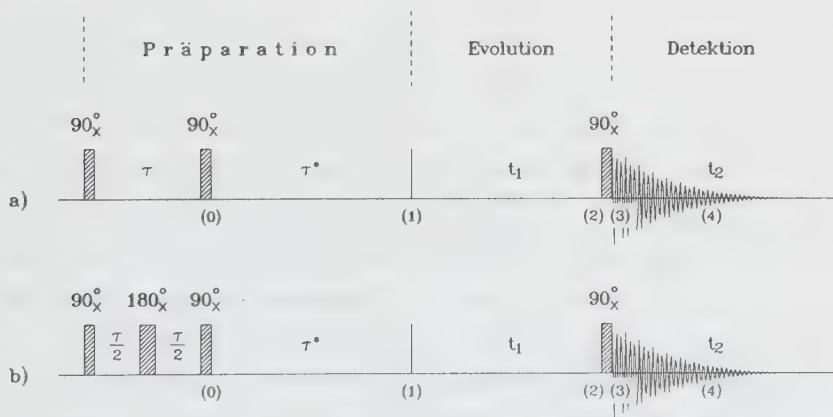


Abb. 12. Pulsschema für Multiquanten-2D-Spektroskopie mit verschiedenen Erzeuger-Pulsen für p-Quanten-Kohärenzen (siehe Text in Abs. 4.2).

4.2 Erzeugung der p-Quanten-Kohärenzen

Das erste Ziel, zunächst alle p-Quanten-Kohärenzen eines AB-Systems zu generieren, kann man bereits mit einer einfachen Kombination zweier nichtselektiver 90° -Pulse (Abb. 12. a), getrennt durch eine Verzögerung τ , erreichen. Durch den ersten Puls werden die 'Selbst-Kohärenzen' (Populationselemente der diagonalen Dichtematrix) in die EQ-Kohärenzen übertragen. Das heißt, die 'transversale Magnetisierung' wird generiert. Nach der Zeit τ ($\tau \neq 0$) werden diese EQ-Kohärenzen durch den kohärenzmischenden zweiten 90° -Puls auf die NQ-, EQ- und DQ-Kohärenzen verteilt. Um diese Spindynamik während der Erzeuger-Pulssequenz eingehend zu untersuchen, wurde eine analytische Dichtevektorberechnung für ein *idealisiertes* AX-Spinsystem explizit durchgeführt und in Anhang III wiedergegeben.

Für die Größe der erzeugten Kohärenzen nach dem zweiten Puls (zum Zeitpunkt (1) in Abb. 12) ist der τ -Wert maßgebend. Wie aus Anhang III (Seite 125) hervorgeht, sind die NQ- und DQ-Kohärenzen zu $\sin(\pi J_{AX}\tau)$ proportional, während die EQ-Kohärenzen durch eine komplexe Funktion von $\sin(\pi J_{AX}\tau)$ und $\cos(\pi J_{AX}\tau)$ beschrieben werden. Die maximalen NQ- und DQ-Kohärenzen erhält man also, wenn $\sin(\pi J_{AX}\tau)$ gleich eins ist. Neben der Wartezeit τ enthalten alle Kohärenzen zu diesem Zeitpunkt auch die chemischen Verschiebungen als bestimmende Parameter, so daß die Intensitäten nach dem Beobachtungspuls von der 'Offset'-Frequenz abhängig sind. Die optimale Transmitterfrequenz muß deswegen vor der Durchführung der Experimente explizit, etwa durch die Dichtevektorberechnung, ermittelt und im Spektrometer dementsprechend exakt justiert sein. Dieses Problem der 'Offset'-Abhängigkeit kann mit einer modifizierten

Pulssequenz, $90^\circ - \tau/2 - 180^\circ - \tau/2 - 90^\circ$ (Abb. 12. b) gelöst werden, wobei man allerdings auf die NQ-Signale verzichten muß. Der nichtselektive 180° -Puls hat im allgemeinen keine kohärenzübertragende Eigenschaft. Er invertiert lediglich p-Quanten-Kohärenzen zu (-p)-Quanten-Kohärenzen. So werden EQ-Kohärenzen nach der Zeit $\tau/2$ durch den 180° -Puls *in sich* invertiert, so daß man nach weiteren $\tau/2$ einen Spinecho-Effekt erwartet (Anhang III 2, Seite 126). Bedingt durch dieses Spinecho mischt der zweite 90° -Puls die Dichtevektorelemente so, daß die NQ-Kohärenz verschwindet und die DQ-Kohärenz dagegen zu $i \sin(\pi J_{AX}\tau)$ summiert wird. Maximale DQ-Signale erhält man demzufolge mit $\sin(\pi J_{AX}\tau) = 1$.

Für ein allgemeines AB-Spinsystem ist eine solche *analytische* Dichtevektorberechnung, wie in Anhang III, nicht mehr durchführbar. Die *numerische* Dichtevektorberechnung mit dem Programm MP2DNMR zeigt, daß nicht nur die DQ-Kohärenz sondern auch die vier EQ-Kohärenzen nach der Pulssequenz $90^\circ - \tau/2 - 180^\circ - \tau/2 - 90^\circ$ erzeugt werden, während die NQ-Kohärenz, wie beim AX-System, gänzlich verschwindet. Dabei sind die erzeugten EQ-Kohärenzen proportional zu $J_{AB}/\Delta\nu_{AB}$ und $\cos(\pi J_{AB}\tau)$. Für die Methode der relativen Linienintensitäten, bei der die EQ- und DQ-Signale miteinander verglichen werden müssen (Abs. 4.1), wird der optimale τ -Wert deswegen etwa mit $\sin(\pi J_{AB}\tau) = \cos(\pi J_{AB}\tau)$ ermittelt.

Abb. 13 zeigt ein simuliertes 2D-Experiment an einem AB-System, wobei die p-Quanten-Signale des absoluten Spektrums in die f_1 -Achse projiziert sind. Man erkennt die verschiedenen Relaxationsursachen eindeutig in den Linienintensitäten, wenn eine zusätzliche Wartezeit τ^* eingefügt ist, während die Linienbreiten bei $\tau^* = 0$ schwierig zu unterscheiden sind.

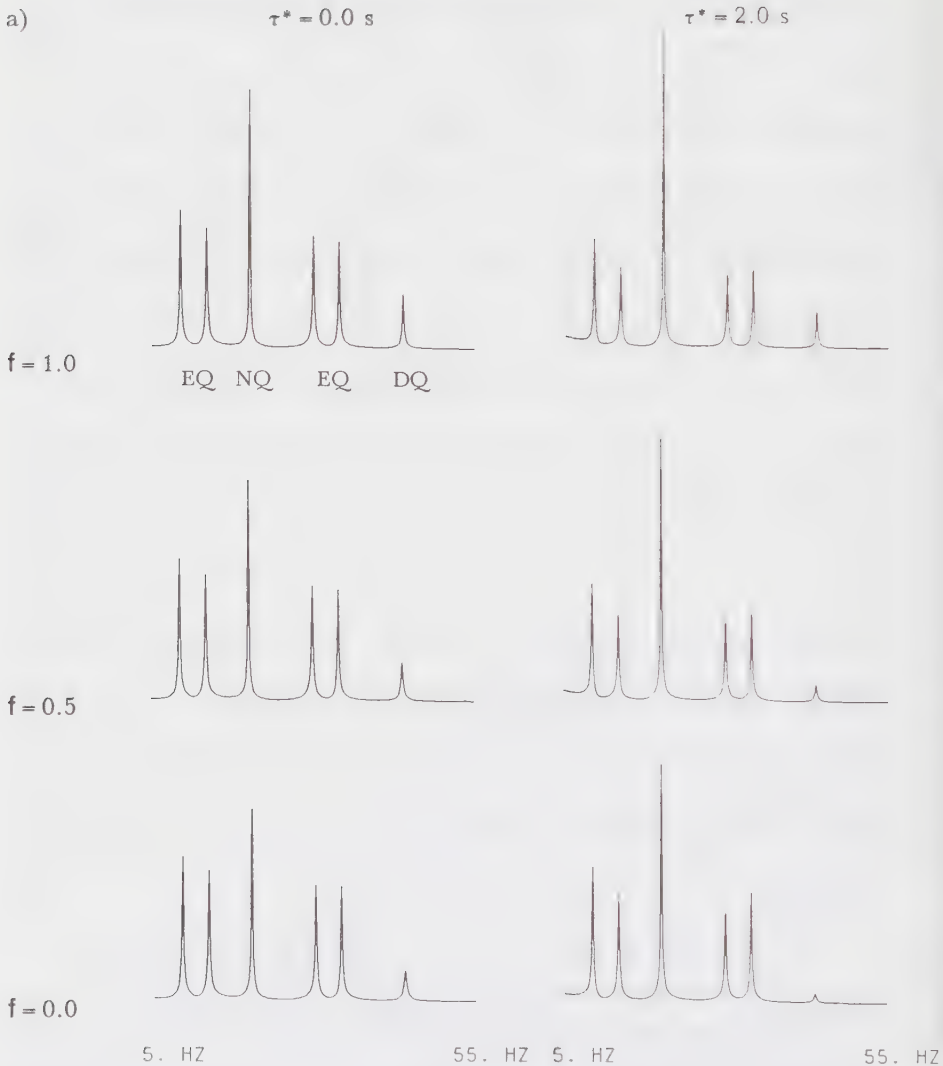


Abb. 13. Theoretische Multiquanten - 2D - Spektren eines AB - Systems projiziert in die f_1 - Achse. Die Parameter sind $\nu_A = 32.0 \text{ Hz}$, $\nu_B = 12.0 \text{ Hz}$, $J_{AB} = 4.0 \text{ Hz}$, die Relaxationsgeschwindigkeit $r = 0.8 \text{ Hz}$, die Inhomogenität $r^* = 0.0 \text{ Hz}$, die Korrelationskonstante $\varepsilon = 1.0$ und die Wartezeit $\tau = 0.06 \text{ s}$. a) Alle 0~2-Quanten - Signale werden mit der Pulssequenz in Abb. 12 a) untersucht.

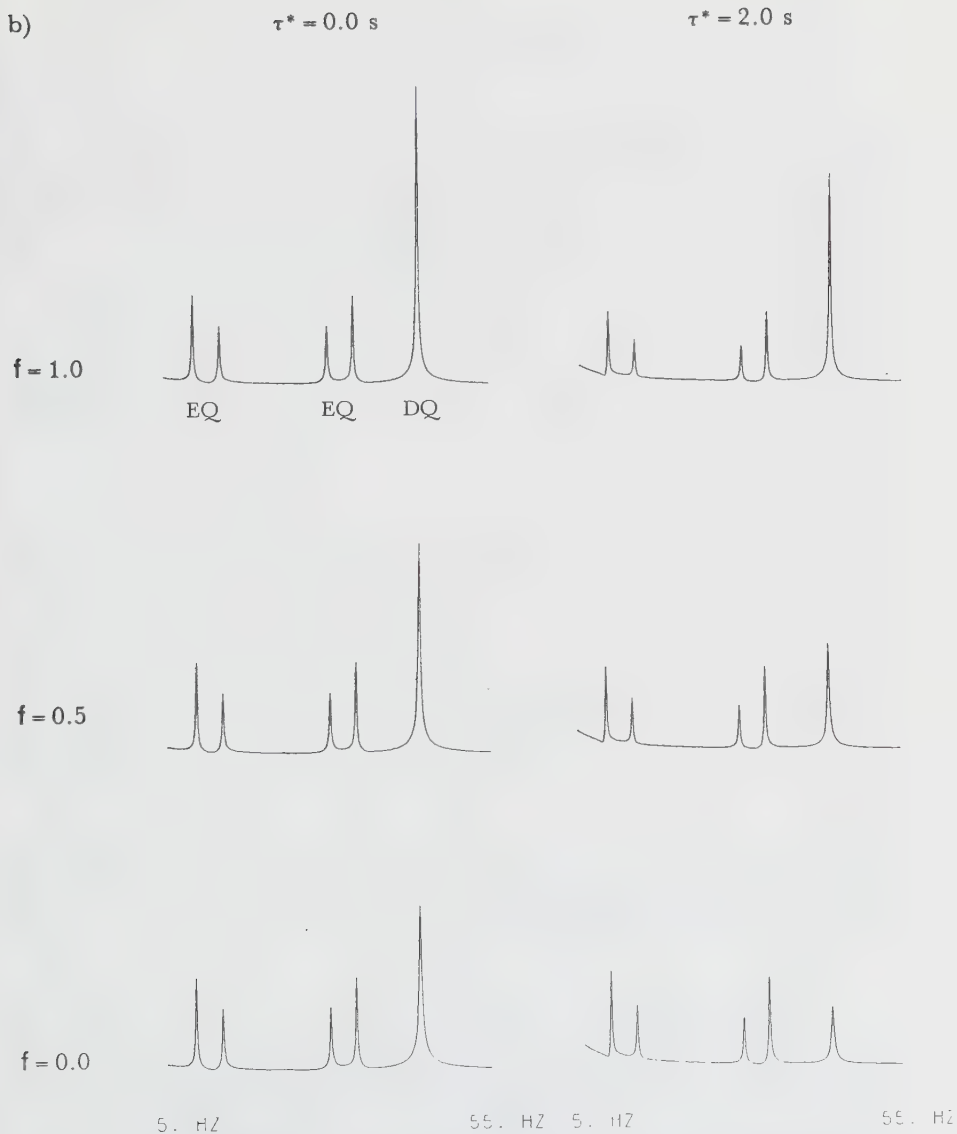


Abb. 13. (Fortsetzung) b) Die EQ- und DQ-Signale werden mit der Pulssequenz in Abb. 12 b) untersucht.

4.3 DQ – 2D – Experiment

Die neue Methode der relativen Linienintensität wurde an einem 500 MHz – Spektrometer experimentell auf Verbindung II angewandt. Das AB – System von II wurde somit bei diesem höheren Feld zu einem schwachgekoppelten System mit der relativen Verschiebung von $\Delta\nu_{AB} = 167.5$ Hz. Im Gegensatz zur 1D – Spektroskopie war das Positionieren der 'Offset' – Frequenz, vor allem für die optimale Anordnung der Multiquantensignale in der f_1 – Domäne, von essentieller Bedeutung. Bei der Wahl der Präparationspulssequenz andererseits mußten neben den erwähnten Eigenschaften der Erzeuger – Pulse auch chemische Faktoren berücksichtigt werden.

Die Verbindung II hat nicht nur die Methylenprotonen, die Testsignale in diesem Fall, sondern auch aromatische ABCD – Spins, die bei der Durchführung der 2D – Experimente das eigentliche Problem bereiten können. Mit der Pulssequenz, $90^\circ - \tau - 90^\circ$, sind so insgesamt 120 0~4 – Quanten – Signale [50] des ABCD – Systems und nur 6 0~2 – Quanten – Signale vom AB – System im gesamten Spektralbereich zu erwarten. Besonders kritisch sind die 27 aromatischen NQ – Signale gegenüber einem einzigem NQ – Signal des AB – Systems, die aufgrund ihrer 'offset' – unabhängigen Linienpositionen (Verschiebungsdifferenzen der zwei beteiligten Kerne) zusammen in einem engen Bereich auftreten können.

Durch die Wahl der Pulssequenz, $90^\circ - \tau/2 - 180^\circ - \tau/2 - 90^\circ$, können diese 'störenden' NQ – Signale pauschal unterdrückt werden. Die Mühe, die 5 relevanten EQ – und DQ – Signale des AB – Systems aus dem 'Signalwald' der insgesamt 98 Signale herauszufischen, bleibt aber nicht erspart.

Die 'Offset' - Frequenz ν_0 wurde deswegen so optimiert, daß die Aromatensignale außerhalb des Spektralbereichs liegen. Durch die zusätzliche Verwendung von Analog - Filtern wurden dann die, durch zweifache Fourier - Transformation hereingefalteten, Aromatensignale soweit abgeschwächt, daß die relevanten AB - Signale die Signalstärke bestimmten (siehe Abs. V.2.3). Aus den oben angeführten Gründen war die Pulssequenz $90^\circ - \tau/2 - 180^\circ - \tau/2 - 90^\circ$ die geeignetste für die relaxationsmechanistische Untersuchung. Die sowohl für DQ - wie auch für EQ - Kohärenzen optimale Wartezeit wurde mit $\sin(\pi J_{AB}\tau) = \cos(\pi J_{AB}\tau)$ bzw. $\tau = 1/4J_{AB}$ gewählt und sie betrug 18 ms für II mit $J_{AB} = 13.65$.

Zwei Vergleichsexperimente bei 30°C in Abb. 14 zeigen die erwarteten Effekte der zusätzlichen Wartezeit τ^* in der Präparationsperiode. Zum einen ist es sehr problematisch, aus der Linienbreite die Relaxationsinformation abzulesen, und zum anderen genügt es also nicht, bloß diese p - Quanten - Signale zu erzeugen und zu beobachten (Abb. 14 a). Bei einer Wartezeit $\tau^* = 0.1$ s (Abb. 14 b) werden die charakteristischen Relaxationsmerkmale der DQ - Signale in der Linienintensitäten deutlich bemerkbar.

Abb. 15 zeigt die theoretische Parallele dieses Experiments. Die für die Berechnung notwendigen dynamischen Parameter r und k wurden aus dem Resultat von Abs. 2.3 entnommen und für die Meßtemperatur von 30°C interpoliert. Die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen (Abb. 14) und theoretischen (Abb. 15) Spektren wurde auch in diesem Fall bei den relaxationsmechanistischen Parametern $f = 0.75$ und $\epsilon = 1.0$ erzielt. Diese Analyse anhand der Multiquanten - Signale ergibt, daß das fluktuierende Umgebungsmagnetfeld für die Relaxation des Thiepins II eine untergeordnete Rolle spielt, was mit dem Resultat der SPICER - Analyse (Abs.

2.2) im Einklang steht.

Die experimentellen Spektren geben ferner eindeutig zu erkennen, daß die Feldinhomogenität auch bzw. vor allem in DQ-Signalen einen großen Einfluß ausübt [29, 30]. Die unterschiedliche Linienintensität und Verbreiterung der p - und $(-p)$ -Quanten-Signale, genannt 'Antiecho'- und 'Echo'-Signale [56, 57], können die Grundlage liefern, den Inhomogenitätseinfluß genauer zu untersuchen. Wenn man aber andererseits an einer quantitativen Analyse der Relaxationsmechanismen interessiert ist, so kann man zweifellos auch die Zuverlässigkeit der Methode noch verbessern, etwa durch Variation der τ -Werte in Serien, wie in der SPICER-Analyse, oder durch Einführung des Iterationsverfahren in die Analyse.

Hier wurde gezeigt, daß die Zuverlässigkeit der Relaxationsuntersuchung mittels Multiquanten-Kohärenzen um einen weiteren Schritt verbessert werden kann. Eine zusätzliche Wartezeit nach der Erzeugung von p -Quanten-Kohärenzen ermöglichte, die quantitative Relaxationsinformation direkt aus dem Verhältnis der einzelnen Signalintensitäten zu gewinnen.

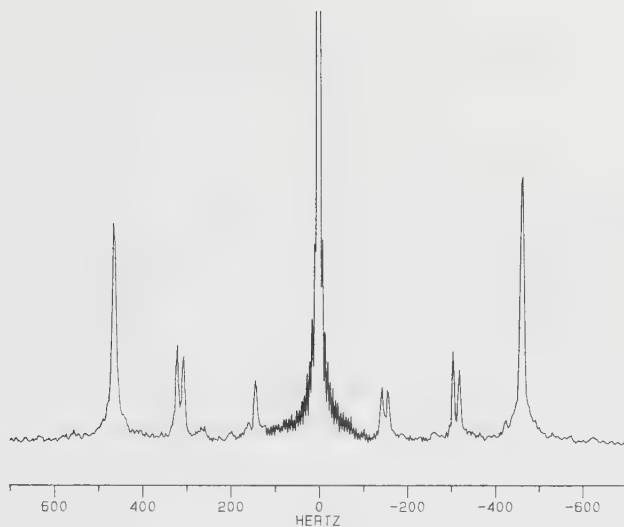
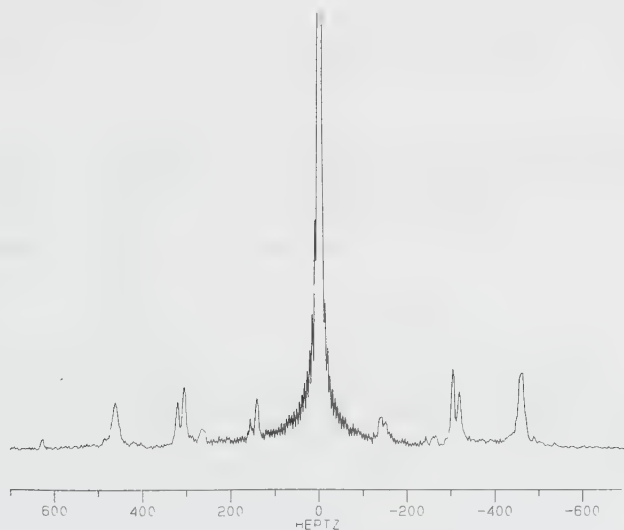
a) $\tau^* = 0.0$ sb) $\tau^* = 0.1$ s

Abb. 14. Experimentelle Multiquanten - 2D - Spektren von II mit der Pulssequenz in Abb. 12 b) bei 30°C. Die Parameter sind $\nu_A = -124.3$ Hz, $\nu_B = -291.8$ Hz, $J_{AB} = 13.65$ Hz und die Wartezeit $\tau = 0.018$ s.

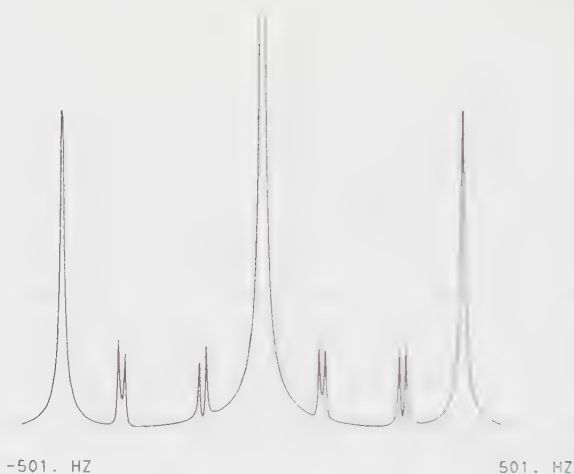
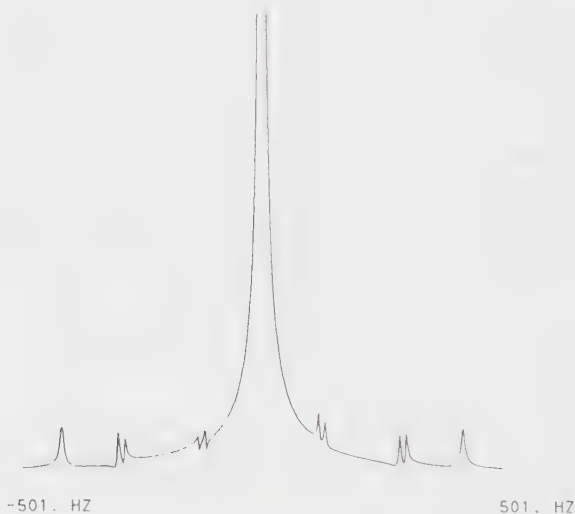
a) $\tau^* = 0.0 \text{ s}$ b) $\tau^* = 0.1 \text{ s}$ 

Abb. 15. Theoretische Multiquanten - 2D - Spektren von II mit der Pulssequenz in Abb. 12 b). Außer statischen Parametern und der Wartezeit τ in Abb. 14 sind eingegeben ; die relaxationsmechanistischen Parameter $f = 0.75$ und $\varepsilon = 1.0$, die Relaxationsgeschwindigkeitskonstante $r = 0.700 \text{ Hz}$, die Austauschgeschwindigkeitskonstante $k = 0.300 \text{ Hz}$ und der Inhomogenitätseffekt $r^* = 0.092 \text{ Hz}$.

V. EXPERIMENTE

1. Synthese der Testverbindungen

Hexahydro – 1,3,5 – trimethyl – 1,3,5 – triazin (I) wurde nach bekannter Vorschrift [58] durch die Kondensationsreaktion von Methylamin mit Formaldehyd hergestellt. Die gesättigte Lösung von 135 g (2 mol) Methylamin – Hydrochlorid in Wasser wurde bei 0°C tropfenweise zu 170 g (2 mol) 35 % Formaldehyd zugegeben und das Gemisch 2 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach der Neutralisation und Sättigung des Reaktionsgemisches mit Natriumhydroxid – Granalien wurde das abscheidende ölige Rohprodukt, unter Verwendung einer 200mm(l)×15mm(d) – Vigreux – Kolonne, dreimal bei Normaldruck destilliert. Der Siedepunkt des Triazins (I) war 159~160°C (Lit.[58]; 160~164°C) und die Ausbeute betrug 27.7 g (21.5 %).

3,4 – 5,6 – Dibenzo – 2,7 – dihydrothiepin (III) wurde in drei Stufen aus 2,2' – Diphensäure über 2,2' – Bis – (hydroxymethyl) – biphenyl [59] und 2,2' – Bis – (bromomethyl) – biphenyl [60] hergestellt.

Die Suspension von 19 g (0.08 mol) 2,2' – Diphensäure (98 %, Ega) in 300 ml absolutem Ether wurde zur Lösung von 9 g (0.24 mol) Lithiumaluminiumhydroxid (96 %, Ega) in 350 ml Ether so langsam zugesetzt, daß die Reaktionsmischung nicht überkochen konnte [59]. Nach sechsstündiger Reaktion unter Rückfluß (Badtemperatur ; 50~60°C) wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser hydrolysiert und mit 30 proz. Schwefelsäure auf pH = 4 angesäuert. Die etherische Lösung wurde anschließend mit Natriumbicarbonat – Lösung und Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrock-

net. Das Rohprodukt wurde dann aus Benzol umkristallisiert und ergab 12 g (0.057 mol; 71 %) 2,2' - Bis - (hydroxymethyl) - biphenyl vom Schmp. 110~111°C (Lit.[60]; 112~113°C).

7 g (0.033 mol) des obigen Dialkohols wurde portionsweise zu 400 ml 47 % Bromwasserstoffsäure bei 80~90°C zugegeben und, bei der Badtemperatur von 130~150°C, 20 Minuten lang unter Rückfluß gekocht [60]. Nach dem Abkühlen wurde das ausscheidende kristalline Produkt filtriert und pulverisiert. Die Umkristallisierung dieses Rohprodukts aus Petrolether (40/80°C) lieferte 10 g (0.029 mol; 89 %) 2,2' - Bis - (bromomethyl) - biphenyl von Schmp. 89~91°C (Lit.[60]; 91~93°C).

Ein Gemisch von 9.5 g (0.028 mol) 2,2' - Bis - (bromomethyl) - biphenyl, 20.2 g (0.084 mol) Natriumsulfidnonahydrat, 510 ml Methanol und 25 ml Wasser wurde unter starkem Rühren 24 Stunden rückflußgekocht. Nach der Abdestillation des Methanols wurde der Rückstand mit 150 ml Wasser behandelt. Das filtrierte Rohprodukt wurde dann wiederum aus Methanol umkristallisiert und man erhielt 4.6 g (0.022 mol; 77 %) des Thiepins (III) vom Schmp. 89.0~90.5°C (Lit.[61]; 89~90°C).

3,4 - 5,6 - Dibenzo - 2,7 - dihydrothiepin - 1 - dioxid (II). Die weitere Oxidation des Thiepins (III) mit Wasserstoffperoxid lieferte das entsprechende Thiepindioxid (II) [61]. 4.0 g (0.019 mol) Thiepin, 20 ml 30 % H_2O_2 (0.176 mol) und 40 ml Essigsäure wurden 2 Stunden lang rückflußgekocht. Aus der über Nacht abgekühlten Produktlösung wurde das kristallisierte Produkt abfiltriert. Die zweimalige Umkristallisation aus Ethylessigester lieferte 2.2 g (0.009 mol; 47 %) Thiepindioxid (II) vom Schmp. 209~210°C (Lit.[61]; 209~210°C).

2. NMR – spektroskopische Messungen

2.1 Probe und Meßgeräte

Die Lösung der Probe mit der Zusammensetzung aus Tab. 1 (Seite 52) wurde in 5 mm Präzisionsröhrchen (Wilmad) abgefüllt und durch dreimaligen Ausfrier – Auftau – Zyklus im Vakuum entgast und unter reduziertem Druck abgeschmolzen. Die Proben enthielten zusätzlich 2 bis 3 % TMS als interne Referenz.

Die statischen (DNMR) und dynamischen (SPI) Spektren wurden am Varian XL – 100 – Spektrometer aufgenommen, während die Messung der 2D – Spektren am Bruker AM 500 erfolgte. Der am XL – 100 angeschlossene VDM 620L – 100 Systemrechner ermöglichte es, die aufgenommenen 1D – Spektren zu digitalisieren und für die Spektrenanalyse auf Magnetband zu übertragen.

Die Temperatureinstellung bei DNMR – und SPI – Experimenten erfolgte mit Hilfe der am XL – 100 installierten 'Variable Temperature Accessory' [62]. Als Kühlmittel für den Stickstoffstrom wurde im Bereich von -61 bis -5°C flüssiger Stickstoff und zwischen -5 und 35°C eine Eis – Kochsalz – Mischung verwendet. Da der eingebaute Temperaturkontroller die Temperatur in der Meßsonde nicht exakt wiedergeben konnte, war die Temperaturmessung durch eine zusätzliche Thermometereinheit unabdingbar. So wurde die Temperatur immer direkt vor und nach der Spektrenakkumulation durch Einstecken des dafür präparierten Kupfer – Constantan – Thermoelements in die Meßsonde gemessen, das an ein Fluke 2100A – 03 – Digitalthermometer angeschlossen war. Die Differenz der Anfangs – und

Schlußtemperatur bei dieser Substitutionsmethode [4, 10] wurde dann zur Berechnung der Standardabweichung der Temperatur herangezogen. Bei den 2D-Experimenten am Bruker AM 500 wurde die Temperatur durch den Kupfer-Constantan-Sensor an der Sonde über eine BVT-100-Temperaturkontrolleinheit [63] direkt abgelesen.

2.2 DANTE – Pulssequenz

Zur Erzeugung der DANTE – Pulssequenz im Spektrometer wurde das Unterprogramm DANTE aus SPICER (Abs. III. 2.3) in die Varian – Systemsoftware eingebaut. Nach der Eingabe der drei unabhängigen Parameter, n_d , ν_{irr} und α_d (Abs. III. 2.1), konnte dann die berechnete Puls – Wartezeit – Sequenz von dem Systemrechner als Steuersignale zum Pulsgenerator des XL – 100 – Geräts gesendet werden.

Bei normaler Leistung des Radiofrequenz – Senders erreicht man einen nichtselektiven 90° – Puls mit einer Pulsdauer zwischen 15 und 20 μs . Diese Stärke war für die gewünschte Selektivität (Gl. III. 2) zu hoch, denn eine kürzere Pulsdauer als 1 μs ist am XL – 100 – Pulsgenerator nicht zu realisieren. Die Transmitterleistung wurde deswegen etwa auf ein Drittel der ursprünglichen herabgesetzt, um eine feinere Aufteilung der Pulse zu ermöglichen. Bei der neu eingestellten Leistung lag ein 90° – Puls im Bereich von 40 bis 45 μs .

So wurden die optimalen Meßbedingungen für SPI – Experiment hergestellt. Der Pulswinkel verhielt sich allerdings nicht linear zur Pulsdauer,

besonders im Bereich kurzer Pulslängen. Der Pulswinkel mit einer Dauer von $1\ \mu\text{s}$ beispielsweise betrug nicht $1/40$ bzw. $1/45$ von 90° , sondern wesentlich größer. Für diese Nichtlinearität waren die 'Einschaltzeit' vor und die 'Ausschaltzeit' nach dem Puls verantwortlich, wie Abb. 16 verdeutlicht. Diese konstante Schaltzeit vor und nach dem gewünschten Puls verursachte eine zusätzliche Verlängerung der tatsächlichen Pulsdauer. Sie hatte bei der kürzesten Pulsdauer etwa eine Verdoppelung der Pulsstärke (Flächeninhalt in Abb. 16 a) zur Folge, während sie bei längeren Pulsen (Beobachtungspuls in Abb. 16 b) kaum ins Gewicht fiel. Eine systematische Kalibrierung des effektiven Pulswinkels war deswegen unumgänglich.

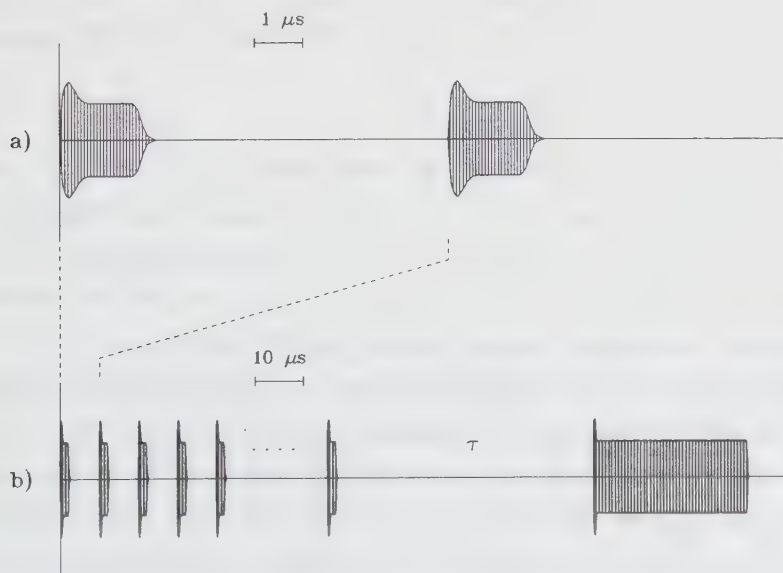


Abb. 16 Die tatsächliche Pulsform am XL-100 Spektrometer bei verschiedenen Pulsdauern. Die Radiofrequenz-Pulse wurden mit dem TEKTRONIX Oscilloscope System 7704A registriert, das für die Untersuchung der Pulsform direkt an der Senderspule des Probenkörpers angeschlossen war.

Die Kalibrierung konnte an dem in der Probe II als interner Standard benutzten TMS – Signal vorgenommen werden. Die ausschließlich durch den DANTE – Pulszug erzeugte transversale Magnetisierung $M_{y,i}$ des TMS – Singulets ließ sich bei konstanter Pulsdauer α_d als Funktion der Anzahl $n_{d,i}$ der verwendeten Einzelpulse beschreiben,

$$M_{y,i} = M_z \sin(n_{d,i}\alpha_d) \quad \text{V.1}$$

wobei M_z die Gesamtmagnetisierung darstellt. Indem man die Wartezeit τ (Abb. 2 auf Seite 38) auf Null setzte, auf einen Beobachtungspuls verzichtete und die Zahl $n_{d,i}$ variierte, konnte die transversale Komponente direkt als eine Sinuskurve der Signalintensität registriert werden. Der effektive Pulswinkel α_d sowie M_z wurden dann mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate statistisch angepaßt.

Um das TMS – Signal in den Arbeitsbereich der DANTE – Sequenz (480–520 Hz) zu bringen, wurde die 'Offset' – Frequenz zum Hochfeld hin verschoben. So lag das Signal auf 488.5 Hz, so daß der Abstand zweier Einzelpulse (t_d in Gl. III.1) ca. 2 ms betrug. Das eventuelle Ausrelaxieren des Signals während der ganzen Sequenz konnte ignoriert werden, da die, durch ein 'Inversion – Recovery' – Experiment [64] ermittelte, Relaxationszeit T_1 von TMS den hinreichend großen Wert von ca. 11 s aufweist. Die optimale Anpassung der transversalen Magnetisierung M_y an die Sinuskurve (Abb. 17) ergab bei der eingegebenen Einzelpulsdauer von 1 μ s einen effektiven Pulswinkel von $\alpha_d = 4.03(.03)^\circ$, der für die Durchführung der gesamten SPI – Experimente benutzt wurde.

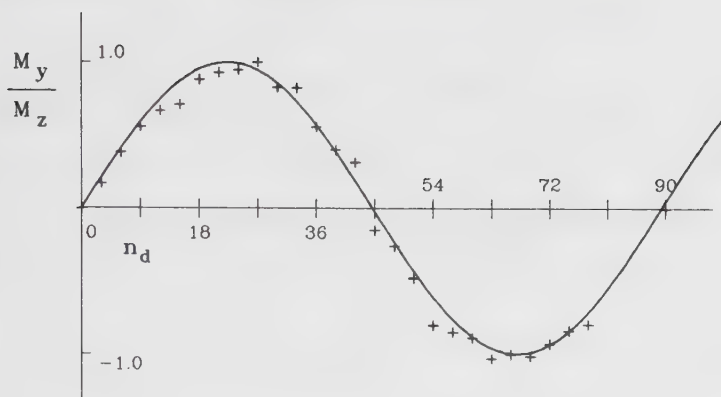


Abb. 17 Die Intensität als Funktion der Anzahl der Einzelpulse im DANTE – Pulszug.

2.3 Spektrenaufnahme

Die Spektrenaufnahme erfolgte stets im FT – Modus. Die Anzahl der akkumulierten FID's betrug zwischen 16 und 128 bei den statischen und zwischen 16 und 32 bei den zeitabhängigen Spektren. Die Datenlänge (Real – plus Imaginärteil) im Spektralbereich von 1024 Hz war 8 oder 16 K bei statischen und 8 K bei dynamischen Spektren. Somit betrug der Abstand zweier benachbarte Spektralepunkte 0.250 Hz oder 0.125 Hz in 1D – Spektren. Zur iterativen Analyse wurden die 1D – Spektren auf ihren relevanten Teil (AB – Quartett) reduziert und über die 9 – spurige Magnetbandeinheit des XL – 100 – Geräts auf Band transferiert.

Das 2D – Spektrum in Abb. 14 a) wurde aus einer einzigen FID – Serie gewonnen, während die FID – Serie für Abb. 14 b) viermal akkumuliert wurde. Für die f_1 – Domäne wurden 1 K Datenpunkte im Spektralbereich von -1500 bis 0 Hz und für die f_2 – Domäne 2 K Punkte zwischen -750 und 750 Hz registriert. Die Auflösung betrug somit 2.93 Hz/Punkt in der f_1 – Domäne und 1.46 Hz/Punkt in der f_2 – Domäne. Die Anordnung der Signale für die durchgeführten 2D – Experimente (Abs. IV.4.3) ist in Abb. 18 wiedergegeben.

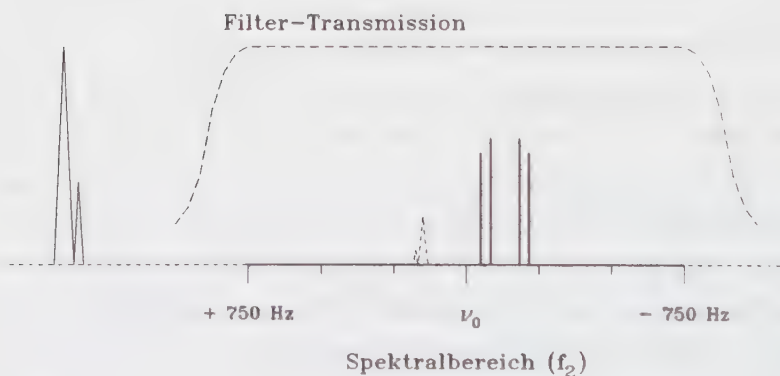


Abb. 18 Signal – und Analogfilter – Position in der f_2 – Domäne für die 2D – Experimente.

VI. ZUSAMMENFASSUNG

Eine vollständige Master – Gleichung für den Dichteoperator eines Kernspinsystems, die sowohl den chemischen Austausch als auch die semiklassische Wangness – Bloch – Redfield – Theorie der Spinrelaxation berücksichtigt, wurde auf der Basis der Liouville – Raum – Repräsentation der Quantenmechanik entwickelt. Das Nichtgleichgewichts – Spinsystem in einem Magnetfeld wird dabei durch einen Dichtektor im Liouville – Raum beschrieben und die Zeitabhängigkeit dieses Systems durch die Lösung der linearen Master – Gleichung verfolgt.

In dieser Formulierung der Master – Gleichung wurde ein neuer Algorithmus zur Synthese des Nichtgleichgewichts – NMR – Spektrums abgeleitet, der nicht nur in der 1D – sondern auch in der 2D – Spektroskopie eingesetzt werden kann. Dabei wird die gesamte spektrale Information des Systems in den impliziten FID übertragen, der anschließend ohne Informationsverlust und – verzerrung, wie z.B. Überfaltung um die Nyquist – Frequenz, analytisch Fourier – transformiert wird. Das Frequenzspektrum ist dann als Funktion eines frequenzbestimmenden Spektral – Vektors und eines intensitätsbestimmenden Gestalt – Vektors beschreibbar.

Die Master – Gleichung und der Algorithmus der Spektrumsynthese wurden in zwei Rechenprogrammen angewendet. Das Analysenprogramm SPICER erlaubt, neben den statischen und dynamischen Parametern auch die relaxationsmechanistischen Größen durch iterative Anpassung an die selektiv angeregten Serienspektren gleichzeitig zu ermitteln. Mit dem Simulationsprogramm MP2DNMR kann man die, mit einer beliebigen Pulsfolge erzeugten, Multiquanten – Signale in der 2D – Spektroskopie untersuchen.

Der chemische Austausch und die Spinrelaxation von drei unterschiedlich stark gekoppelten, experimentellen AB – Spinsystemen wurden mit der entwickelten Methode analysiert und die Resultate mit den Ergebnissen einer konventionellen Linienformanalyse verglichen.

Es stellte sich dabei heraus, daß man mit der stationären Linienformanalyse allein keine vertrauenswürdigen Aktivierungsparameter für den intramolekularen Austausch erhalten kann, da die Empfindlichkeit, mit der die Liniengestalt auf Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten reagiert, nur in einem beschränkten Temperaturbereich zur Ermittlung zuverlässiger Zahlenwerte ausreicht. Mit den selektiven Populationsinversions – Experimenten wurden Austauschgeschwindigkeitsraten auch im Bereich langsamen Austauschs erhalten. Erst ihre Vereinigung mit den Resultaten der Linienformanalyse führte zu physikalisch sinnvollen Werten der Aktivierungsentropien.

Mit der SPICER – Analyse gelang es, sowohl den Anteil der dipolaren Wechselwirkung zwischen den Spins bzw. den Anteil der Wechselwirkung zwischen dem Spin und den Umgebungsmagnetfeldern, als auch die zugehörigen Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten gesondert zu ermitteln.

Ferner wurde ein neuer Weg gezeigt, Relaxationsinformation aus 2D – NMR – Spektren zu gewinnen. Mit einer zusätzlichen relaxationsdifferenzierenden Wartezeit nach der Erzeugung von p – Quanten – Kohärenzen und vor der t_1 – Evolution konnte die quantitative Relaxationsinformation unmittelbar der relativen Linienintensität entnommen werden. Die so erhaltenen Ergebnisse standen im Einklang mit den Resultaten der iterativen SPICER – Analyse.

L I T E R A T U R

1. G. Binsch, *Top. Stereochem.* **3**, 97 (1968).
2. I.O. Sutherland, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **4**, 71 (1971).
3. G. Binsch, "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" (L.M. Jackman, F.A. Cotton), S. 45, Academic Press, New York (1975).
4. G. Binsch und H. Kessler, *Angew. Chem.* **92**, 445 (1980).
5. R. Freeman und H.D.W. Hill, "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" (L.M. Jackman, F.A. Cotton), S. 131, Academic Press, New York (1975).
6. L.G. Werbelow und D.M. Grant, *Adv. Magn. Reson.* **9**, 189 (1977).
7. R.L. Vold und R.R. Vold, *Progr. NMR Spectrosc.* **12**, 79 (1978).
8. G. Binsch, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1304 (1969); D.A. Kleier und G. Binsch, *J. Magn. Reson.* **3**, 146 (1970).
9. D.S. Stephenson und G. Binsch, *J. Magn. Reson.* **32**, 145 (1978); *ibid.* **37**, 395 (1980).
10. E.E. Wille, D.S. Stephenson, P. Capriel, und G. Binsch, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 405 (1982).
11. G. Bodenhausen, R. Freeman, und G.A. Morris, *J. Magn. Reson.* **23**, 171 (1976); G.A. Morris und R. Freeman, *ibid.* **29**, 433 (1978).
12. S. Forsén und R.A. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **39**, 2892 (1963); **40**, 1189 (1964); R.A. Hoffman und S. Forsén, *ibid.* **45**, 2049 (1966).
13. F.W. Dahlqvist, K.J. Longmuir, und R.B. Du Vernet, *J. Magn. Reson.* **17**, 406 (1975); J.R. Alger und J.H. Prestegard, *ibid.* **27**, 137 (1977); I.D. Campbell, C.M. Dobson, R.G. Ratcliffe, und R.J.P. Williams, *ibid.* **29**, 397 (1978).
14. U. Fano, "Lectures on the Many - Body Problem" (E.R. Caianiello, Ed.), Vol. 2, S. 217, Academic Press, N.Y. (1964).
15. S. Szymanski, A.M. Gryff-Keller, und G. Binsch, *J. Magn. Reson.* **68**, 399 (1986).
16. A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press, Oxford (1961).
17. C.P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance". Springer, Berlin (1978).

18. K. Blum, *"Density Matrix Theory and Applications"*, Plenum Press, New York (1981).
19. H. Primas und U. Müller - Herold, *"Elementare Quantenchemie"*. Teubner, Stuttgart (1984).
20. R.K. Wangsness und F. Bloch, *Phys. Rev.* **89**, 728 (1953); F. Bloch, *ibid.* **102**, 104 (1956); **105**, 1206 (1957).
21. A.G. Redfield, *Adv. Magn. Reson.* **1**, 1 (1965).
22. C.N. Banwell und H. Primas, *Mol. Phys.* **6**, 225 (1963).
23. G. Binsch, *Mol. Phys.* **15**, 469 (1968).
24. J. Jeener, *Adv. Magn. Reson.* **10**, 1 (1982).
25. S. Alexander, *J. Chem. Phys.* **37**, 967 (1962).
26. K.L. Park, *Diplomarbeit*, Universität München, 16 (1982).
27. R.A. Hoffman, *Adv. Magn. Reson.* **4**, 87 (1970).
28. N. Bloembergen, E.M. Purcell, und R.V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948); I. Solomon, *ibid.* **99**, 559 (1955).
29. A. Wokaun und R.R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **52**, 407 (1977).
30. R.R. Ernst, G. Bodenhausen, und A. Wokaun, *"Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions"*, Clarendon Press, Oxford (1987).
31. S. Schaublin, A. Höhener, und R.R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **13**, 196 (1974).
32. D.S. Stephenson und G. Binsch, *J. Magn. Reson.* **30**, 625 (1978).
33. J. Jeener, B.H. Meier, P. Bachmann, und R.R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **71**, 4546 (1979).
34. R.S. Martin und J.H. Wilkinson, *Num. Math.* **12**, 349 (1968).
35. G. Peters und J.H. Wilkinson, *Num. Math.* **16**, 181 (1970).
36. R.S. Martin und J.H. Wilkinson, *Num. Math.* **12**, 369 (1968).
37. A. Jones, *Comput. J.* **13**, 301 (1970).
38. D.S. Stephenson und G. Binsch, *Quant. Chem. Progr. Exch.* **10**, 365 (1978).
39. F.G. Riddell und J.M. Lehn, *Chem. Commun.* **375** (1966); R.F. Farmer, J. Hamer, *ibid.* **866** (1966); J.M. Lehn, F.G. Riddell, B.J. Price, und I.O. Sutherland, *J. Chem. Soc. (B)*, 387 (1967).
40. H.S. Gutowsky und P.A. Temussi, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4358 (1967).
41. C.H. Bushweller, M.Z. Lourandos, und J.A. Brunelle, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1591 (1974).

42. V.J. Baker, I.J. Ferguson, A.R. Katritzky, R. Patel, und S. Rahimi – Rastgoo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 377 (1978).
43. I.O. Sutherland und M.V.J. Ramsay, *Tetrahedron* 21, 3401 (1965).
44. R.J. Kurland, M.B. Rubin, und W.B. Wise, *J. Chem. Phys.* 40, 2426 (1964).
45. K. Mislow, M.A.W. Glass, H.B. Hopps, E. Simon, und G.H. Wahl, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1710 (1964).
46. W. Tochtermann, *Fortschr. Chem. Forsch.* 15, 378 (1970).
47. A. Rassat, C.W. Jefford, J.M. Lehn, und B. Waegell, *Tetrahedron Lett.* 233 (1964).
48. J.E. Anderson und J.C.D. Brand, *Trans. Faraday Soc.* 62, 39 (1966).
49. R. Freeman und W.A. Anderson, *J. Chem. Phys.* 37, 2053 (1962); P.L. Wessels und R. Pachter, *J. Magn. Reson.* 38, 365 (1980).
50. A. Wokaun und R.R. Ernst, *Mol. Phys.* 36, 317 (1978).
51. W.E. Deming, *"Statistical Adjustment of Data"*, Wiley, New York (1943).
52. T. Dürst und G. Binsch, unveröffentlichte Arbeit, Universität München (1977).
53. W.P. Aue, E. Bartholdi, und R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64, 2229 (1976).
54. A. Bax, *"Two – Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids"*, Delft University Press, Delft, Holland (1982).
55. G. Bodenhausen, *Progr. NMR Spectrosc.* 14, 137 (1981).
56. A.A. Maudsley, A. Wokaun, und R.R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 55, 9 (1978); G. Bodenhausen, H. Kogler, und R.R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 58, 370 (1984).
57. L. Braunschweiler, G. Bodenhausen, und R.R. Ernst, *Mol. Phys.* 48, 535 (1983); J. Keeler und D. Neuhaus, *J. Magn. Reson.* 63, 454 (1985).
58. J. Graymore, *J. Chem. Soc.* 2283 (1924).
59. E.D. Bergmann und Z. Pelchowicz, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2664 (1953).
60. D.M. Hall, M.S. Lesslie, und E.E. Turner, *J. Chem. Soc.* 711 (1950).
61. W.E. Truce und D.D. Emrick, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 6130 (1956).
62. *"XL – 100 – 15 NMR Spectrometer System Manual"*, Varian Instrument Division, Palo Alto (1976).
63. *"AM – Series – User's Manual"*, Bruker, Karlsruhe (1985).
64. *"Disk System Accessory Operating Instructions"*, Varian Instrument Division, Palo Alto (1976).

ANHANG I

Hierarchie der Unterprogramme

1. Basisprogramm SANDYS

BASIS			
BLOCOUT			
HMAT	HAMILT		
	MATRIX		
LIQU			
EXMAT			
RANDOM	TENRAN		
DIPOLE	TENDIP		
MASTER	SUPTRAN		
MDIAG	COMHES		
	COMLR2		
		CDIV	
		CSROOT	
		PYTHAG	
RHOEQ			
PULSRUN	PULSX	FLIPX	
	PULSY	FLIPY	
	DEVELOP		
FPLUS			
VECTOR			

2. Programm SPICER

INITIAL	SYSDEF		
	PULSIN		
	DANTE		
	TAPEIN	CONVERT	CHARD
	PAR		
SPIRAL	[<u>SANDYS</u>]*		
	ZEIT		
	COMPUT	PARSET	<u>SANDYS</u>
		SPECIAL	
	JORGAU		
	JACOBI		
FINAL	STATIS		
	SPECT		

* Im Falle der Simulation ohne Iteration

3. Programm MP2DNMR

INITIAL	SYSDEF
	PULSIN
<u>SANDYS</u>	
SPECT	PLOT2D
	PLOTPJ

A N H A N G I I

Reihenfolge der Dateneingabe

1. Programm SPICER

1. TEXT
(8A10)

Frei wählbare Bezeichnung des Rechenauftrags
2. NSPIN
(I1)

Zahl der Spins(1/2) im System
3. SETOUT, ITMAX
(F10.3, I5)

SETOUT Konvergenzkriterium der Iteration
 ITMAX Zahl der maximal auszuführenden Iterationen
 ITMAX<0 Simulation ohne Iteration
 ITMAX=0 Eingabe der Voreinstellung von 1000
4. W(I)* I=1, NSPIN
(2F10.3)

Chemische Verschiebungen aller NSPIN - Kerne in Hz
5. AJ(I, K)* K=I+1, NSPIN
(2F10.3)

Kopplungskonstanten zwischen Kern I und K in Hz
6. R*, RINH*, DWT, CORF
(4F10.3)

R Relaxationsparameter in Hz, r (Gl. II.64)
 RINH Inhomogenitätseffekt, r* (Gl. II.71)
 DWT Gewichtungsfaktor der dipolaren WW., f (Gl. II.65)
 CORF Korrelationskonstante ϵ (Gl. II.59)
7. RC*
(F10.3)

Austauschgeschwindigkeitskonstante in 1/sec, k (Gl. II.34)
8. NXPERM(I, J), I=1, NSPIN
(5I1)

J - ter Austauschmodus für den Permutationsoperator
 NXPERM(1, J)=0 Ende der Eingabe vom J - ten NXPERM

9. WPERM(J), J=1, NXMECH (F10.3)
Gewichtungsfaktor des J - ten Austauschmodus
10. IPR, ISP, IPE, INH (4I1)
IPR Steuerparameter für die Datenausgabe
=0 Eingabedaten und statistische Information über die Iterationsergebnisse
=1 Zusätzlicher Ausdruck des Iterationsvorgangs
ISP Steuerparameter für die Spektrenaussgabe
=0 Experimentelles Spektrum
=1 Berechnetes und experimentelles Spektrum
=2 Berechnetes Spektrum
=8 Berechnetes auf dem experimentellen Spektrum
=9 Berechnetes (versetzt) auf dem experimentellen Spektrum
IPE=0 In Spin - Produktbasis
=1 In Eigenbasis des Spin - Hamiltonoperators
INH=0 Feldinhomogenitätseffekt nur in FID berücksichtigt
=1 Feldinhomogenitätseffekt explizit in Masteroperator (Gl. II.79) berücksichtigt
11. FREQINV(I), PULSWID(I), NPULS(I) (2F10.3, I5)
FREQINV Störfrequenz ν_{irr} in Hz (Gl. III.1)
PULSWID Einzelpulswinkel α_d in Grad (Abb. 2.)
NPULS Zahl der Einzelpulse n_d (Abb. 2.)
FREQINV(I)=0. Ende der Eingabe vom I - ten Pulszug
12. PW (F10.3)
Beobachtungspulswinkel in Grad (Abb. 2.)
13. HIGH, SCAL, FS, FE, UM (5F10.3)
HIGH Maximale Spektrumbhöhe in mm
SCAL Skalierungsfaktor für die Spektrumbbreite in Hz/mm
FS-FE Frequenzgrenzen des zu bearbeitenden Bereichs des Spektrums in Hz
UM Abstand zweier benachbarter Spektralepunkte in Hz/Punkt
14. X0 (F10.3)
1. Frequenzpunkt des einzulesenden experimentellen Spektrums in Hz
15. NSERI (I5)
Anzahl der Einzelexperimente n (Abb. 2.)

16. DEL(I),PHA(I)* BAL(I)* BAT(I)* I=1,NSERI (5F10.3)
 DEL Wartezeit nach einem DANTE - Pulszug τ_x in sec (Abb. 2.)
 PHA Phase φ_x in Rad. (Gl. III.11)
 BAL Basislinienhöhe b_x (Gl. III.11)
 BAT Basislinienneigung b'_x (Gl. III.11)

(Im Falle der Simulation ohne Iteration wird die Eingabe bei 20. fortgesetzt.)

17. NLL(I),I=1,36 (36I2)
 Nummern der unabhängig zu iterierenden Parameter
18. NSPL(J,I),J=1,3 (3I2)
 Numerierung des abhängig zu variierenden Parameterpaares
 (Die zu optimierenden Parameter (PARAMETER* in 4.,5.,6.,7. und 16.) werden in eingegebener Reihenfolge numeriert und für die Eingabe von 17. und 18. benutzt.)
19. PLL(I),PUL(I) (2F10.3)
 Untere und obere Toleranzgrenze der Iteration für I - ten Parameter
20. 1. TEXT (8A10)
 Anfang des nächsten Rechenauftrags
 TEXT=" " Abbrechen des Auftrags

2. Programm MP2DNMR

1. TEXT (8A10)
 Frei wählbare Bezeichnung des Rechenauftrags
2. NSPIN (I1)
 Zahl der Spins(1/2) im System
3. W(I),I=1,NSPIN (2F10.3)
 Chemische Verschiebungen aller NSPIN - Kerne in Hz
4. AJ(I,J),J=I+1,NSPIN (2F10.3)
 Kopplungskonstanten zwischen Kern I und K in Hz

5. R, RINH, DWT, CORF (4F10.3)
 R Relaxationsparameter in Hz, r (Gl. II.64)
 RINH Inhomogenitätseffekt, r^* (Gl. II.71)
 DWT Gewichtungsfaktor der dipolaren WW., f (Gl. II.65)
 CORF Korrelationskonstante ϵ (Gl. II.59)
6. RC (F10.3)
 Austauschgeschwindigkeitskonstante in 1/sec, k (Gl. II.34)
7. NXPERM(I, J), I=1, NSPIN (5I1)
 J-te Austauschmodus für den Permutationsoperator
 NXPERM(1, J)=0 Ende der Eingabe vom J-ten NXPERM
8. WPERM(J), J=1, NXMECH (F10.3)
 Gewichtungsfaktor des J-ten Austauschmodus
9. IPR, ISP, ICO, IPE, INH, IAB (6I1)
 IPR=0 Wiedergabe der eingegebenen Daten
 =1 Eingabedaten und Dichtevektor nach jeder Pulsoperation
 ISP=0 Berechnung der Spektren unterdrückt
 ICO=0 Perspektivische Darstellung
 =1 Kontur-Darstellung
 IPE=0 In Spin-Produktbasis
 =1 In Eigenbasis des Spin-Hamiltonoperators
 INH=0 Feldinhomogenitätseffekt nur in FID berücksichtigt
 =1 Feldinhomogenitätseffekt in Masteroperator (Gl. II.80)
 IAB Anzahl der auszuplotenden Spektren
10. NIAB(I), I=1, IAB (9I1)
 Spektrenselektionsziffern
 1 S^{rr} ,
 2 S^{ii} ,
 3 S^{ri} ,
 4 S^{ir} . (Gl. III.23)
 5 $S^r(\nu_1, \nu_2)$,
 6 $S^i(\nu_1, \nu_2)$. (Gl. III.18)
 7 $S^{abs}(\nu_1, \nu_2)$. (Gl. III.19)
 8 $S^{ltg}(\nu_1, \nu_2)$. (Gl. III.20)
 9 $S^{abs}(\nu_1, \nu_2)$ projiziert auf die f_1 - und f_2 -Achse

11. NCOD(I),PALPHA(I),TAUS(I) (I2,2F10.3)
 Präparationspulssequenz für ein 2D - Spektrum
 NCOD 0 (x - Puls), 1 (y - Puls)
 PALPHA Flipwinkel des gewählten Pulses
 TAUS Wartezeit nach dem Puls
 NCOD(I)=-1 Ende der Eingabe des Präparationspulszugs
12. PW (F10.3)
 Beobachtungspulswinkel in Grad (Abb. 2.)
13. FS1,FE1,UM1 (5F10.3)
14. HIGH,SCAL,FS2,FE2,UM2 (5F10.3)
 HIGH Maximale Spektrumböhe in mm
 SCAL Skalierungsfaktor für die Spektrumbreite in Hz/mm
 FS1-FE1,
 FS2-FE2 Frequenzgrenzen des zu berechnenden Bereichs des Spektrums in Hz
 für die f_1 - und f_2 - Domäne
 UM1,UM2 Abstand zweier benachbarter Spektralpunkte in Hz/Punkt für die f_1 -
 und f_2 - Domäne
15. R,THETA,PHI (3F10.3)
 Parameter für die dreidimensionale Darstellung des Spektrums
 (Im dreidimensionalen Raum wird die f_1 - bzw. f_2 - Achse in X -
 bzw. Y - Richtung und die Intensität in Z - Richtung dargestellt.
 R (mm) ist der Abstand zwischen dem Ursprung ($S(v_1=0, v_2=0)$)
 und dem Betrachterstandpunkt und THETA und PHI (Grad)
 bestimmen die Blickrichtung mit der üblichen Definition in Polar-
 koordinaten.)
16. 1. TEXT (8A10)
 Anfang des nächsten Rechenauftrags
 TEXT=" " Abbrechen des Auftrags

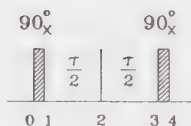
ANHANG III

Dichtevektorberechnung für ein AX – System

Die Spindynamik während der Erzeuger – Pulssequenz wird hier am Beispiel eines AX – Spinsystem algebraisch verfolgt. Wenn man die Relaxation und den Austausch ignoriert, so besteht der Masteroperator $\mathbf{M}$ (Gl. II.79) einzig aus dem diagonalen Liouville – Superoperator $\mathbf{L}$ (Gl. II.24) und die Berechnung des Dichtevektors (Gl. II.10) erfolgt sukzessive nach Gl. II.75 und II.82.

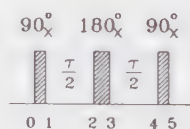
P	$\mathbf{e}_0$	ij	$\mathbf{L}_{ijij}$	
S	1.0	11	0.0	$\omega_A = 2\pi\nu_A$
1	0.0	21	ω_1	$\omega_X = 2\pi\nu_X$
1	0.0	31	ω_3	
2	0.0	41	ω_D	
-1	0.0	12	$-\omega_1$	$\omega_1 = \omega_A + \pi J_{AX}$
S	0.0	22	0.0	$\omega_2 = \omega_A - \pi J_{AX}$
0	0.0	32	$-\omega_N$	
1	0.0	42	ω_4	$\omega_3 = \omega_X + \pi J_{AX}$
-1	0.0	13	$-\omega_3$	$\omega_4 = \omega_X - \pi J_{AX}$
0	0.0	23	ω_N	
S	0.0	33	0.0	$\omega_N = \omega_A - \omega_X$
1	0.0	43	ω_2	$\omega_D = \omega_A + \omega_X$
-2	0.0	14	$-\omega_D$	
-1	0.0	24	$-\omega_4$	
-1	0.0	34	$-\omega_2$	
S	-1.0	44	0.0	

1.



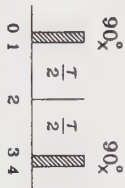
$$\begin{aligned}
 \mathbf{e}_1 &= \mathbf{P}(90^\circ)\mathbf{e}_0 \\
 \mathbf{e}_2 &= \exp(-i\mathbf{L}\tau/2)\mathbf{e}_1 \\
 \mathbf{e}_3 &= \exp(-i\mathbf{L}\tau/2)\mathbf{e}_2 \\
 \mathbf{e}_4 &= \mathbf{P}(90^\circ)\mathbf{e}_3
 \end{aligned}$$

2.

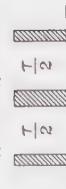


$$\begin{aligned}
 \mathbf{e}_1 &= \mathbf{P}(90^\circ)\mathbf{e}_0 \\
 \mathbf{e}_2 &= \exp(-i\mathbf{L}\tau/2)\mathbf{e}_1 \\
 \mathbf{e}_3 &= \mathbf{P}(180^\circ)\mathbf{e}_2 \\
 \mathbf{e}_4 &= \exp(-i\mathbf{L}\tau/2)\mathbf{e}_3 \\
 \mathbf{e}_5 &= \mathbf{P}(90^\circ)\mathbf{e}_4
 \end{aligned}$$

1.



p	i j	$\mathbf{e}_0$	$2\mathbf{e}_1$	$2\mathbf{e}_2$	$2\mathbf{e}_3$	$2\mathbf{e}_4$
S	11	1.0	0.0	0.0	0.0	$-2\cos(\pi J_{AX}\tau)\cos(\omega_D\tau/2)\cos(\omega_N\tau/2)$
1	21	0.0	i	$\sin(\omega_1\tau/2) + i\cos(\omega_1\tau/2)$	$\sin(\omega_1\tau) + i\cos(\omega_1\tau)$	$\{\sin(2\omega_A\tau)\cos(\pi J_{AX}\tau) + i\sin(2\omega_X\tau)\sin(\pi J_{AX}\tau)\}$
1	31	0.0	i	$\sin(\omega_3\tau/2) + i\cos(\omega_3\tau/2)$	$\sin(\omega_3\tau) + i\cos(\omega_3\tau)$	$\{\sin(2\omega_X\tau)\cos(\pi J_{AX}\tau) + i\sin(2\omega_A\tau)\sin(\pi J_{AX}\tau)\}$
2	41	0.0	0.0	0.0	0.0	$2i\sin(\pi J_{AX}\tau)\cos(\omega_D\tau/2)\cos(\omega_N\tau/2)$
-1	12	0.0	-i	$\sin(\omega_1\tau/2) - i\cos(\omega_1\tau/2)$	$\sin(\omega_1\tau) - i\cos(\omega_1\tau)$	$\{\sin(2\omega_A\tau)\cos(\pi J_{AX}\tau) - i\sin(2\omega_X\tau)\sin(\pi J_{AX}\tau)\}$
S	22	0.0	0.0	0.0	0.0	$-2\cos(\pi J_{AX}\tau)\sin(\omega_D\tau/2)\sin(\omega_N\tau/2)$
0	32	0.0	0.0	0.0	0.0	$-2i\sin(\pi J_{AX}\tau)\sin(\omega_D\tau/2)\sin(\omega_N\tau/2)$
1	42	0.0	i	$\sin(\omega_4\tau/2) + i\cos(\omega_4\tau/2)$	$\sin(\omega_4\tau) + i\cos(\omega_4\tau)$	$\{\sin(2\omega_X\tau)\cos(\pi J_{AX}\tau) - i\sin(2\omega_A\tau)\sin(\pi J_{AX}\tau)\}$
-1	13	0.0	-i	$\sin(\omega_3\tau/2) - i\cos(\omega_3\tau/2)$	$\sin(\omega_3\tau) - i\cos(\omega_3\tau)$	$\{\sin(2\omega_X\tau)\cos(\pi J_{AX}\tau) - i\sin(2\omega_A\tau)\sin(\pi J_{AX}\tau)\}$
0	23	0.0	0.0	0.0	0.0	$2i\sin(\pi J_{AX}\tau)\sin(\omega_D\tau/2)\sin(\omega_N\tau/2)$
S	33	0.0	0.0	0.0	0.0	$2\cos(\pi J_{AX}\tau)\sin(\omega_D\tau/2)\sin(\omega_N\tau/2)$
1	43	0.0	i	$\sin(\omega_2\tau/2) + i\cos(\omega_2\tau/2)$	$\sin(\omega_2\tau) + i\cos(\omega_2\tau)$	$\{\sin(2\omega_A\tau)\cos(\pi J_{AX}\tau) - i\sin(2\omega_X\tau)\sin(\pi J_{AX}\tau)\}$
-2	14	0.0	0.0	0.0	0.0	$-2i\sin(\pi J_{AX}\tau)\cos(\omega_D\tau/2)\cos(\omega_N\tau/2)$
-1	24	0.0	-i	$\sin(\omega_4\tau/2) - i\cos(\omega_4\tau/2)$	$\sin(\omega_4\tau) - i\cos(\omega_4\tau)$	$\{\sin(2\omega_X\tau)\cos(\pi J_{AX}\tau) + i\sin(2\omega_A\tau)\sin(\pi J_{AX}\tau)\}$
-1	34	0.0	-i	$\sin(\omega_2\tau/2) - i\cos(\omega_2\tau/2)$	$\sin(\omega_2\tau) - i\cos(\omega_2\tau)$	$\{\sin(2\omega_A\tau)\cos(\pi J_{AX}\tau) + i\sin(2\omega_X\tau)\sin(\pi J_{AX}\tau)\}$
S	44	-1.0	0.0	0.0	0.0	$2\cos(\pi J_{AX}\tau)\cos(\omega_D\tau/2)\cos(\omega_N\tau/2)$

$90_x^\circ \quad 180_x^\circ \quad 90_x^\circ$


2.

p	i j	$\mathbf{q}_0$	$2\mathbf{q}_1$	$2\mathbf{q}_2$	$2\mathbf{q}_3$	$2\mathbf{q}_4$	$\mathbf{q}_5$
S	11	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	$\cos(\pi J_{AX}\tau)$
1	21	0.0	i	$\sin(\omega_1\tau/2) + i \cos(\omega_1\tau/2)$	$\sin(\omega_2\tau/2) - i \cos(\omega_2\tau/2)$	$-\sin(\pi J_{AX}\tau) - i \cos(\pi J_{AX}\tau)$	0.0
1	31	0.0	i	$\sin(\omega_3\tau/2) + i \cos(\omega_3\tau/2)$	$\sin(\omega_4\tau/2) - i \cos(\omega_4\tau/2)$	$-\sin(\pi J_{AX}\tau) - i \cos(\pi J_{AX}\tau)$	0.0
2	41	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	$-i \sin(\pi J_{AX}\tau)$
-1	12	0.0	-i	$\sin(\omega_1\tau/2) - i \cos(\omega_1\tau/2)$	$\sin(\omega_2\tau/2) + i \cos(\omega_2\tau/2)$	$-\sin(\pi J_{AX}\tau) + i \cos(\pi J_{AX}\tau)$	0.0
S	22	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0	32	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1	42	0.0	i	$\sin(\omega_3\tau/2) + i \cos(\omega_4\tau/2)$	$\sin(\omega_3\tau/2) - i \cos(\omega_3\tau/2)$	$\sin(\pi J_{AX}\tau) - i \cos(\pi J_{AX}\tau)$	0.0
-1	13	0.0	-i	$\sin(\omega_3\tau/2) - i \cos(\omega_3\tau/2)$	$\sin(\omega_4\tau/2) + i \cos(\omega_4\tau/2)$	$-\sin(\pi J_{AX}\tau) + i \cos(\pi J_{AX}\tau)$	0.0
0	23	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S	33	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1	43	0.0	i	$\sin(\omega_2\tau/2) + i \cos(\omega_2\tau/2)$	$\sin(\omega_1\tau/2) - i \cos(\omega_1\tau/2)$	$\sin(\pi J_{AX}\tau) - i \cos(\pi J_{AX}\tau)$	0.0
-2	14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	$i \sin(\pi J_{AX}\tau)$
-1	24	0.0	-i	$\sin(\omega_4\tau/2) - i \cos(\omega_4\tau/2)$	$\sin(\omega_3\tau/2) + i \cos(\omega_3\tau/2)$	$\sin(\pi J_{AX}\tau) + i \cos(\pi J_{AX}\tau)$	0.0
-1	34	0.0	-i	$\sin(\omega_2\tau/2) - i \cos(\omega_2\tau/2)$	$\sin(\omega_1\tau/2) + i \cos(\omega_1\tau/2)$	$\sin(\pi J_{AX}\tau) + i \cos(\pi J_{AX}\tau)$	0.0
S	44	-1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	$-\cos(\pi J_{AX}\tau)$

LEBENS LAUF

Name : Kyunglae Park
Geburtsdatum : 14. Oktober 1954
Geburtsort : Daechun, Korea
Nationalität : Koreanisch

Schulbesuch

1962 – 1968 : Grundschule in Daechun
1968 – 1971 : Mittelschule in Seoul
1971 – 1974 : Hochschule in Seoul

Studium

Mär. 1974 – : Chemiestudium an der "Sung – Kyun – Kwan"
Universität Seoul
Feb. 1978 : "Bachelor of Science"
Okt. 1979 – : Fortsetzung des Chemiestudiums an der
Ludwig – Maximilians Universität München
Feb. 1982 : Mündliches Hauptdiplomexamen
Dez. 1982 : Abschluß der Diplomarbeit
Jan. 1983 : Doktorarbeit unter Anleitung von
Prof. Dr. G. Binsch, Universität München
1979 – 1983 : Auslandsstipendium des Kultusministeriums
Seoul, Korea

Beruf

Mai. 1983 – : Assistententätigkeit am Institut für
Organische Chemie der Universität München

The Study of Dynamic Processes in Complex Spin System using Liouville Space Formalism

A general master equation, which can simulate a vast range of pulse experiments, has been formulated on the basis of the Liouville representation of quantum mechanics¹⁾. In a magnetic field, the state of a spin system, which in general is not in equilibrium, is described using a density vector in Liouville space, and the development of this vector is followed by the application of a linear master operator in this space. Thus the whole dynamic information inherent in the spin system is contained in this formalism. In particular, this allows explicit representation of the Wangness - Bloch - Redfield theory of spin relaxation as a supermatrix²⁾, whereas, in Hilbert space this may only be done implicitly³⁾. Furthermore, the algorithm is constructed so generally that dynamic effects such as chemical exchange can be treated without modification of the program. Pulses are applied, in the same manner using unitary rotational supertransformations of the density vector.

Parallel to the theoretical development, two experiments, which provide various nonequilibrium states, have been carried out on an exchanging AB system. One is a selective excitation(SE) experiment using the DANTE⁴⁾ pulse sequence in 1D spectroscopy, and the other a double quantum 2D(DQ - 2D) experiment.

By iterative fitting⁵⁾ of the SE experimental data using the master equation not only can the relaxation and exchange parameters be simultaneously determined, but also the different relaxation modes of the system be verified. A direct determination of the relaxation mechanisms may be obtained using a DQ - 2D experiment, since the DQ:SQ ratio is dependant on the relaxation type. This information can also be seen in the signal intensities of the f_1 projection of the 2D spectrum, if a *relaxation differentiating* delay time, τ' , is inserted after the formation of DQ coherence and before t_1 evolution: $90x - \tau - 180x - \tau - 90x - \tau' - t_1 - 90x - t_2$.

The investigation of relaxation using of the DQ lines requires, however, a perfect homogeneity of the magnetic field or a realistic "inhomogeneity function", since the DQ lines in the f_1 domain are more sensitive to the field than the SQ lines.

-
1. U. Fano, "Lectures on the Many - Body Problem"(E. R. Caianiello, Ed.), Vol. 2, p. 217, Academic Press, N.Y., 1964; C. N. Banwell and H. Primas, *Mol. Phys.* **6**, 225 (1963); J. Jeener, *Adv. Magn. Reson.* **10**, 1 (1982).
 2. S. Szymanski, A. M. Gryff - Keller, and G. Binsch, *J. Magn. Reson.* **68**, 399 (1986).
 3. R. A. Hoffman, *Adv. Magn. Reson.* **4**, 87 (1970).
 4. G. A. Morris and R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **29**, 433 (1978).
 5. D. S. Stephenson and G. Binsch, *J. Magn. Reson.* **37**, 395 (1980); *ibid.* **37**, 409 (1980).

